

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U, N° 67

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

STILLIRÉACTIONS DE L'ÉTAIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le décembre 1942

PAR

Jacques LOZÉ

Pharmacien

JURY { MM. R. DELABY, *Président.*
P. FLEURY, *Professeur.*
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
STILLIRÉACTIONS DE L'ÉTAIN

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U, N° 67

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

STILLIRÉACTIONS DE L'ÉTAIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le décembre 1942

PAR

Jacques LOZÉ
Pharmacien

JURY { MM. R. DELABY, *Président.*
P. FLEURY, *Professeur.*
R. CHARONNAT, *Maître de Conférences.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1942

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, 
 H. HERISSEY, *Assesseur*, O. ✱, 
 H. J. LIONNET, *Secrétaire*, 



PROFESSEURS

MM. DAMIENS, O. ✱, 	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, 	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, 	Chimie organique.
FABRE, ✱, 	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, 	Zoologie.
DELABY, ✱, 	Pharmacie chimique.
PICON, ✱, 	Physique.
MASCRE, ✱, 	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, 	Botanique.
FLEURY, 	Chimie analytique.
RÉGNIER, 	Microbiologie.
JANOT, 	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. RADAIS, O. ✱,  — GUÉRIN, O. ✱, 

Professeurs honoraires :

MM. DELÉPINE, O. ✱,  et LEBEAU, O. ✱, , Membres de l'Institut.
 PERROT, C. ✱, , COUTIÈRE, O. ✱, , BOUGAULT, O. ✱, ,
 LUTZ, ✱,  GORIS, O. ✱, 

MAITRES DE CONFÉRENCES

BEDEL, ✱, 	Minéralogie, Législation et Déontologie pharmaceutiques.
CHARONNAT, 	Hydrologie et Hygiène.
VALETTE, 	Cryptogamie et Technique microbiologique. Pharmacodynamie.
FONTAINE,	Histoire naturelle.
GUILLOT,	Sciences physiques et chimiques.
PARIS,	Botanique et matière médicale.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE,  , trav. pratiques de 1 ^{re} année.	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER,  , trav. pratiq. de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
N.	Micrographie.
CORRIEZ, 	Physique.
DAVID, 	Microbiologie.
COURTOIS,	Chimie biologique, Bromatologie et Pharmacie chimique.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, 

Bibliothécaire : M^{lle} LAVAUD, 

A MONSIEUR RAYMOND DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie
Chevalier de la Légion d'honneur

*En témoignage de ma profonde et respec-
tueuse gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES STILLIRÉACTIONS DE L'ÉTAIN

INTRODUCTION

L'analyse organique a eu le privilège d'évoluer rapidement vers les méthodes modernes de l'analyse fine. La micro- et surtout la semi-microanalyse organique, plus accessible à tous, ont, en effet, pratiquement remplacé les techniques anciennes, en usage depuis plus d'un siècle.

L'analyse minérale, au contraire, est restée longtemps stationnaire au point où l'avait laissée BERGMANN qui introduisit la séparation dichotomique des métaux au moyen de l'hydrogène sulfuré à la fin du XVIII^e siècle. Cette méthode d'isolement des cations en groupes a été développée par BERZELIUS, ROSE et BALARD. FRESSENIUS, en 1840, publiait, dans un premier traité classique d'analyse, une technique qui est encore, dans ses lignes essentielles celle que nous apprenons au cours de nos études dans les Facultés.

Les premières tentatives de microtechniques furent principalement celles de BEHRENS qui publia, en 1890, un travail intitulé *Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique*. L'instrument était le microscope qui permettait d'identifier, d'après leur faciès cristallin, de faibles quantités de substance. Plus récemment, CHAMOT et MASON (15), ont publié dans leur ouvrage, *Handbook of Chemical Microscopy*, toutes les ressources de cette méthode.

Mais parallèlement à ce procédé, dont les principaux inconvénients sont d'être difficilement adaptables à l'analyse systématique et d'exiger, pour être utilisé avec succès, une grande expérience, un autre système se développait, répondant mieux à la tendance microanalytique de l'époque, celui des réactions dites « à la touche » (*Tupfelreaktionen*, *spot's test*) ou à la « goutte » (*Drop reactions*) appelé couramment « *Stillianalyse* » depuis la publication de l'ouvrage de MM. DELABY et GAUTIER (19) intitulé : *Analyse qualitative minérale à l'aide des stilliréactions*.

La méthode se généralisait avec les travaux de TANANAEFF, EEGRIWE, FEIGL, KOLTHOFF, GUTZEIT, VAN NIEUWENBURG et quelques autres.

En 1938, le Professeur DELABY réservait aux étudiants de la Faculté de Pharmacie le privilège de recevoir le premier enseignement de cette méthode en France. Ce fut une révélation qui conquiert d'emblée l'amphithéâtre tout entier. Hier habitués aux malodorantes et longues manipulations de l'hydrogène sulfuré, nous entrevoyons l'ébauche d'une élégante méthode moderne d'analyse qualitative fine. Cet enthousiasme explique le chaleureux accueil que devait réserver la Faculté tout entière à l'un des plus fervents adeptes de la technique, le Professeur VAN NIEUWENBURG, de la « Technische Hoogeschool » de Delft, lors d'une conférence qu'il fit, le 11 février 1939, à la Faculté de Pharmacie de Paris (1).

Contrairement à la méthode ancienne qui n'employait guère que des réactifs minéraux, la stillianalyse fait un large usage des réactifs organiques qui sont souvent plus sensibles et plus spécifiques.

Le point capital est la réduction à l'échelle semi-microanalyse, grâce à l'extrême sensibilité des réactifs employés, de l'analyse courante. Les réactions s'exécutent sur quelques gouttes de la solution soumise à l'examen ; par suite, le matériel utilisé est de dimensions très restreintes.

(1) *Pharmacie française*, numéro de mars 1939.

Le tube à essais de 12×120 mm. fait place au microtube et à la plaque de porcelaine comportant des cupules qui peuvent contenir chacune une dizaine de gouttes normales ; enfin, l'emploi du papier absorbant est souvent utilisé pour pratiquer les réactions colorées et permettre la séparation capillaire de plusieurs ions par suite de leurs différentes vitesses de diffusion ; son emploi avait été préconisé dès 1910 par GOPPELSROEDER (34).

L'identification de quantités très réduites de substances est un avantage, le gain de temps considérable qui est réalisé en est un autre ; il est dû à la simplification de la séparation systématique des ions, à l'emploi de la centrifugation qui rassemble les précipités en masse compacte au lieu de les étendre en couche mince à la surface du papier-filtre.

L'un des progrès qui séduit le plus dans cette méthode est l'élégance ; l'analyse se poursuit proprement en un minimum d'espace, sans émanation de mauvaises odeurs, avec un nombre de réactifs et un matériel extrêmement restreint qu'il est facile de présenter d'une façon agréable et de maintenir dans l'ordre et la propreté.

L'expérimentateur acquiert rapidement l'habitude et le goût de la minutie ; il arrive bientôt à évaluer les proportions de substances en même temps qu'il en décèle la présence ; ainsi l'analyse qualitative devient vite semi-quantitative.

Le nombre des réactifs organiques qui ont été proposés n'a pas cessé de croître depuis 1920 ; il est aujourd'hui considérable. Ces réactifs, qui sont d'inégales valeurs, ne manquent pas d'embarrasser dans leur choix les chimistes inexpérimentés. C'est pourquoi, l'*Union internationale de Chimie*, en 1935, a chargé une Commission de dresser dans un premier rapport le tableau des réactifs nouveaux pour la micro- et la semi-microanalyse trouvés au cours de la période s'étendant de 1910 à 1936. De ce tableau publié en 1938 (88) avaient déjà été éliminés, après un premier examen, les réactifs visiblement inaptes à répondre aux exigences de la stillianalyse.

L'Union internationale de Chimie a émis le désir qu'un

examen critique soit fait pour tous les réactifs mentionnés, afin de conserver les meilleurs d'entre eux ; les résultats seront consignés dans un second rapport. Ensuite, un travail expérimental sera entrepris par une quinzaine de collaborateurs. Monsieur le Professeur DELABY a été chargé d'une partie de cette tâche ; il a bien voulu nous y faire participer en nous proposant comme sujet de thèse : *Contribution à l'étude des stilliréactions de l'étain*. Nous aurions désiré donner plus d'ampleur à cette étude, mais la guerre et ses conséquences en ont interrompu le cours et gêné la réalisation.

Conformément au désir émis par l'Union internationale de Chimie, l'étude bibliographique a été faite dans la *première partie* de notre travail pour les réactions publiées de 1910 à 1936 et qui figuraient sur le tableau de la Commission de 1938. Pour les réactions publiées entre 1936 et 1940, nous nous sommes reporté aux périodiques de documentation.

Parmi toutes les réactions citées, certaines ont été éliminées parce qu'elles ne répondaient pas, aux deux qualités fondamentales qui sont exigées par la stillanalyse :

La sensibilité : Puisqu'il s'agit de microanalyse, qui se propose d'identifier les traces de substances de l'ordre du gamma ou d'une fraction de gamma.

La perceptibilité limite (en abrégé P. L.) représente, évaluée en gammas, la quantité minima de substance nécessaire pour être caractérisée.

La concentration limite (en abrégé C. L.) est, selon la définition de Hahn, la plus petite concentration pour laquelle la caractérisation d'une quantité de substance égale à la perceptibilité limite est encore possible.

La spécificité (1) : Si elle pouvait être absolue pour un

(1) D'après une convention de l'Union internationale de Chimie, on appelle :

« Spécifiques » : Les réactions et les réactifs d'une substance ou d'un seul ion.

« Sélectifs » : Les réactions et les réactifs d'un nombre relativement restreint de substances ou d'ions.

réactif, celui-ci serait idéal. L'analyse moderne tend, sinon à supprimer, du moins à réduire, le plus possible, les séparations en groupes ; celles-ci, en effet, ne sont jamais intégrales par suite des co-précipitations et des post-précipitations qui ne manquent pas de se produire.

Cette qualité est malheureusement fort rare, si bien que l'on est conduit à retenir des réactifs qui sont seulement « sélectifs » (1).

Dans la *seconde partie* de notre étude, nous avons expérimenté les réactifs qui avaient été retenus au cours de l'examen bibliographique afin de savoir dans quelles mesures ceux-ci peuvent être utilement employés dans la pratique de la stillianalyse.

Etant donnée l'impossibilité de correspondre avec les pays étrangers et notamment avec la seule firme qui, à notre connaissance, prépare commercialement l'un des réactifs le « **Dithiol** », nous n'avons pu nous procurer ce produit que nous nous étions proposé d'étudier. Nous avons donc dû en faire la synthèse, puis nous avons ensuite cherché, dans le but d'améliorer la sensibilité et la spécificité de certains réactifs, si des corps de constitution voisine donneraient plus de satisfaction.

Après une nouvelle discrimination, nous n'avons conservé que les meilleurs réactifs ; leur spécificité n'est pas aussi absolue que nous l'aurions voulu ; leur grande sélectivité permettra toujours, néanmoins, une identification beaucoup plus aisée de l'étain en réduisant au minimum les séparations dichotomiques.

Il faut, d'ailleurs, espérer qu'un jour, en confrontant les caractéristiques de tous ces réactifs, il sera possible d'établir un nouveau système complet d'analyse à la fois simple et très sensible.

Dans la *troisième partie*, nous avons appliqué les stilli-

(1) Voir note 1, page 8.

réactions de l'étain aux médicaments contenant cet ion, comme élément normal. Les prises d'essai sur lesquelles nous avons effectué ces recherches étaient toujours très réduites.

* * *

Avant de commencer l'exposé de ces travaux, je suis heureux de trouver ici l'occasion de dire à Monsieur le Professeur DELABY ma respectueuse reconnaissance pour l'accueil si bienveillant qu'il m'a réservé dans son Laboratoire. Je veux l'assurer de mon profond et affectueux attachement et lui exprimer toute la gratitude que je lui dois pour m'avoir enseigné le seul mode de travail profitable fondé sur l'ordre et la méthode.

* * *

Monsieur le Professeur FLEURY et Monsieur le Maître de Conférences CHARONNAT voudront bien trouver ici mes remerciements respectueux pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail, en vue du Doctorat de l'Université.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE :

Des réactifs proposés pour la caractérisation microchimique de l'étain : étude critique.

DEUXIÈME PARTIE :

Chapitre premier : *Des stilliréactions les plus satisfaisantes de l'étain : étude expérimentale.*

Chapitre II : *Des réactifs organiques susceptibles d'être utilisés pour la caractérisation de l'étain : préparation et expérimentation.*

TROISIÈME PARTIE :

Applications de quelques stilliréactions de l'étain.

CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE

Des réactifs proposés pour la caractérisation de l'étain : Etude critique.

Nous avons réparti les réactions proposées pour la caractérisation de l'étain d'après la nature de leur action dans les sept groupes suivants :

- I. — Formation de sels simples peu solubles.
- II. — Formation de sels doubles et de complexes minéraux.
- III. — Formation de complexes organiques.
- IV. — Action catalytique de l'étain.
- V. — Coloration de la flamme.
- VI. — Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs minéraux.
- VII. — Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs organiques.

* * *

Dans l'exposé de chacune de ces réactions, nous nous sommes efforcé de mentionner, dans l'ordre qui convenait le mieux à sa clarté :

- l'essentiel de l'historique de la réaction envisagée ;
- le principe sur lequel elle est fondée ;

- la valence de l'étain engagé dans la réaction ;
- la technique à suivre pour opérer convenablement ;
- l'obtention et, s'il y a lieu, la conservation du réactif utilisé ;
- la constitution du composé formé à la fin de la réaction ;
- les ions qui doivent être exclus pour que la réaction soit spécifique.

Ces ions sont gênants, soit parce qu'ils donnent des composés de mêmes aspects (coloration, précipités colorés ; formation de cristaux prêtant à confusion), soit que leur coloration naturelle masque celle qui est obtenue au cours de la réaction (par exemple : la présence d'un sel de cobalt gêne la recherche de l'étain stanneux au moyen de la cacothéline lorsque l'on ne fait pas de dichotomie) ; enfin ces ions peuvent donner les mêmes composés que l'étain stanneux lorsqu'ils sont réducteurs ; c'est le cas pour les hydrosulfites, les sels titaniques... qui donnent la réaction du bleu de molybdène, du ferrocyanure ferrique, du chlorure d'or, etc...

Les particularités ainsi que les possibilités d'utilisation dans un but quantitatif.

1. — Formation de sels simples peu solubles.

Nous avons relevé trois réactions de ce type pour caractériser l'étain.

1. — Acide nitrophénylarsinique.

RICE, FOGG et JAMMES (74) signalèrent, en 1926, la propriété de l'acide phénylarsinique de précipiter quantitativement en milieu acide Th^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , et Sn^{IV} . En 1923, KNAPPER, CRAIG et CHANDLEE (46) établirent une méthode de dosage de l'ion stannique à l'aide de ce réactif. TOUGARINOFF (87) proposa ensuite l'emploi de l'acide nitrophényl-

arsinique $\text{C}_6\text{H}_5\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \swarrow & \text{NO}_2 & (2) \\ \text{AsO}_3\text{H}_2 & (4) \end{matrix}$ que l'on trouve dans le com-

merce pour caractériser et doser l'étain ainsi que le cadmium.

En milieu acide, ce réactif donne avec l'étain un précipité floconneux blanc. L'acide nitrophénylarsinique est employé en solution aqueuse à 0,8 %. La réaction s'effectue en tube à essais en présence d'acide chlorhydrique.

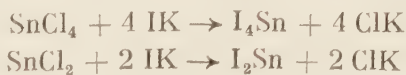
Ajouter à 10 cm³ de solution contenant l'étain à l'état de chlorure stannique 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ de réactif. Porter ensuite à l'ébullition : Un trouble immédiat se produit en présence de 50% d'étain^{iv}. On peut ainsi caractériser, sans difficulté, une partie d'étain en présence de quatre cents parties d'antimoine.

D'après PAVELLA et KOLMER (69), ce réactif est sans action sur Ag, Hg^{II}, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Ba, Sr, Ca, Mg... L'action de Pb et Hg⁺ (qui peuvent être précipités et éliminés à l'état de chlorures insolubles), de As et Sb reste à examiner pour établir les limites de sélectivité de la réaction. Sa sensibilité est relativement faible ; néanmoins, l'acide nitrophénylarsinique peut être utilement employé pour doser l'étain dans les alliages, comme le fait observer FOUGARINOFF.

2. Iodure de potassium en présence d'acide sulfurique.

MAZUIR (61), en 1920, caractérisa l'étain au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide. Cette réaction avait déjà été employée, dès 1902, par SEYBEL et WIKANDER (80) puis, par BLATTNER et BRASSEUR (7), en 1904, pour l'analyse qualitative et quantitative de l'arsenic ; elle fut préconisée ensuite par BRESSANIN (9), en 1911, pour rechercher l'antimoine.

MAZUIR décrit une technique pour caractériser les sels d'étain, fondée sur l'insolubilité des iodures d'étain dans l'acide sulfurique concentré. Les iodures stanneux et stannique se forment par action de l'iodure de potassium sur une solution de sels stanneux ou de sel stannique, selon les équations :



On fait réagir une solution à 10 % d'iodure de potassium sur la solution à examiner, puis quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de densité $d = 1,8$. En présence d'étain stanneux ou stannique, il se produit des précipités jaunes d'iodure stanneux ou stannique solubles dans le chloroforme et dans l'acide chlorhydrique dilué, décomposables par l'éther avec libération d'iode. Il faut ajouter prudemment l'acide sulfurique concentré dont un excès aurait pour effet de mettre de l'iode en liberté.

Assez sensible, puisqu'elle permet de déceler 0,1 à 0,2 γ d'étain, cette réaction a le mérite de s'appliquer aux deux valences de l'étain, mais l'arsenic donne un précipité semblable qui, toutefois, n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que l'antimoine forme un précipité rouge brique dans les mêmes conditions. Le bismuth, le plomb, le mercure et le fer gênent aussi la caractérisation de l'étain. Les auteurs n'indiquent pas si tous les ions ont été essayés.

3. — Acide oxalique.

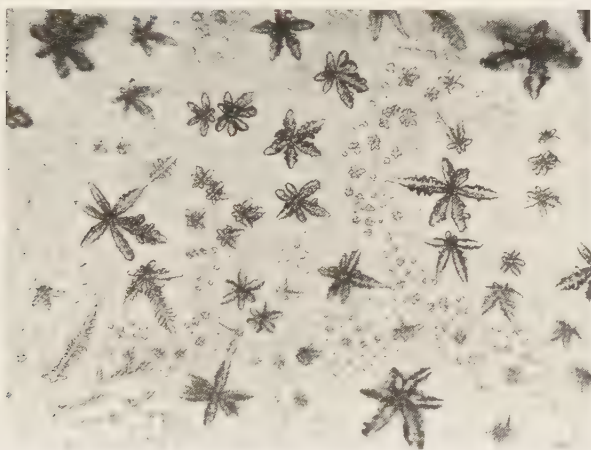
Cette réaction a été mentionnée par BEHRENS (5) et n'est préconisée par lui que pour caractériser des quantités assez fortes d'étain.

Il se forme un précipité cristallin en milieu presque neutre, à la température ordinaire, quand on ajoute une solution d'acide oxalique à une solution contenant un sel stanneux. Observés au microscope les cristaux obtenus sont typiques, ils restent le plus souvent imparfaits, en forme de H ou d'ailes de papillon, comme le montre la photographie que nous avons prise.

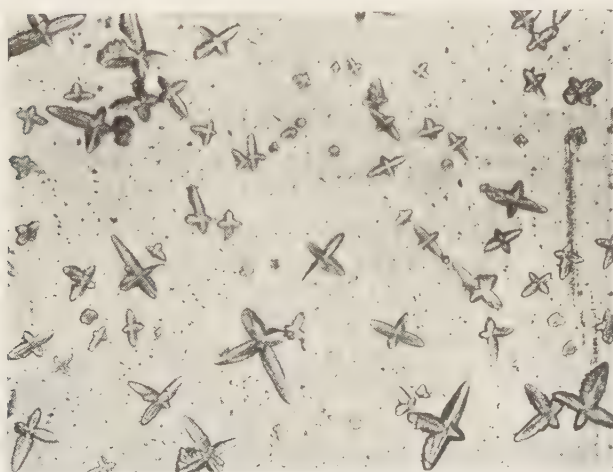
Lorsque le grossissement est faible, l'aspect des cristaux semble un peu différent (cf. : Photographies de cristaux, CHAMOT et MASON, *Handbook of Chemical Microscopy*, 15 et BEHRENS et KLEY, 5). L'emploi d'oxalate de potassium, au lieu d'acide oxalique, rend la réaction plus sensible. La forme,



Oxalate stanneux ($\times 600$)



Chlorure double d'étain et de sodium ($\times 300$)



Chlorure double d'antimoine et de sodium ($\times 300$)

la double réfraction très forte et la polarisation des cristaux sont caractéristiques. Les sels stanniques ne donnent pas cette réaction.

Déposer, à proximité l'une de l'autre, une goutte de solution stanneuse et une goutte de solution d'acide oxalique, établir le contact ; après évaporation partielle, observer au microscope la forme des cristaux.

Bien qu'assez sensible (un gamma d'étain peut être, en effet, décelé pour une concentration limite de 1 : 10.000), cette réaction est considérablement gênée par la présence d'acide arsénique ; elle exige, de plus, une certaine habitude pour caractériser l'étain à l'état d'oxalate lorsque cet ion se trouve en quantités très faibles.

II. — Formation de sels doubles et de complexes minéraux.

Deux réactions entrent dans cette catégorie.

1. — Chlorures et iodures alcalins.

GODEFROY (33), en 1874, puis d'autres auteurs ont étudié et décrit plusieurs complexes d'antimoine et de césium ou de rubidium ; SAUNDERS (77), en 1894, utilisa la formation de ces complexes pour caractériser l'antimoine, puis VERWANDE (88), en 1918, et DUCLOUX (23), en 1924, indiquèrent l'action du chlorure de rubidium et du chlorure de césium sur d'autres ions. ORTHODESCA et RESSY (67), en 1923, préconisèrent l'emploi du chlorure de sodium pour caractériser l'étain et l'antimoine et différencier ces deux ions, KORENMAN (50), en 1937, étudia la réaction en utilisant l'iodure de rubidium.

Les sels stanniques forment, avec les iodures ou les chlo-

rures de césium ou de rubidium, des précipités cristallins typiques.

D'après KORENMAN, on obtiendrait des cristaux incolores octaédriques de chlorostannate de rubidium $(\text{SnCl}_6)\text{Rb}_2$ avec une solution à 0,5 % de chlorure de rubidium dans l'acide chlorhydrique concentré et après exposition aux vapeurs de brome.

D'après ORTHODESCA et RESSY, l'étain bi-et tétravalent formerait des composés cristallins avec le chlorure de sodium qui répondraient à la formule $2 \text{Cl}_2 \text{Sn}, 3 \text{ClNa}$. Les composés obtenus, dans ces conditions, se présentent sous forme d'étoiles à six branches. Avec l'antimoine et le chlorure de sodium on obtient des cristaux en forme de croix à quatre branches. Selon le réactif employé, la sensibilité est :

1° Pour le chlorure de césium et le chlorure de rubidium : P. L = 0,2γ (BEHRENS).

2° Pour le chlorure de sodium : P. L = 80γ (ORTHODESCA et RESSY).

Parmi les nombreuses techniques qui ont été proposées, nous n'indiquerons que la plus banale :

Mettre en contact, sur une lame porte-objet, une goutte du réactif constitué, soit par une solution de chlorure ou d'iodure de césium ou de rubidium, soit par une solution de chlorure de sodium, avec une goutte ou deux de la solution à examiner contenant l'étain en milieu acide. Laisser évaporer à siccité ; la lame est ensuite examinée sous le microscope.

En ce qui concerne la spécificité, elle est pratiquement nulle pour les réactions au césium et au rubidium. De nombreux ions : Ag, Pb, Hg, Tl, Au, Bi, Cd, Al, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, Mg, Ca et notamment Sb, et, en solution concentrée, As, donnent naissance à des composés dont les caractères sont pratiquement peu distincts de ceux obtenus avec l'étain.

Or, d'après ORTHODESCA et RESSY, la spécificité serait meilleure avec la réaction au chlorure de sodium puisqu'il serait possible de différencier, d'après la forme des cristaux

obtenus, l'étain de l'antimoine. Cependant, les auteurs n'ont pas indiqué si la réaction avait été expérimentée avec tous les autres ions et si, seul, l'étain donnait des étoiles à six branches.

Nous avons vérifié la forme de ces cristaux et, au cours d'un grand nombre d'examens microscopiques, nous avons pris les deux photographies qui ont été reproduites ici.

Nous n'avons qu'exceptionnellement obtenu une différence aussi nette entre la réaction de l'étain et celle de l'antimoine. Dans la plupart des essais, pour un même ion examiné, nous avons observé un mélange de cristaux à quatre branches et à six branches avec, souvent, des formes découpées en feuille de fougère.

La forme de cristaux varie suivant les conditions expérimentales, en particulier avec le pH et surtout avec les concentrations réciproques du réactif et de l'étain ou de l'antimoine. Pour obtenir des cristaux typiques, nous avons constaté que le pH devait être inférieur à 2 et que les concentrations de l'étain ou de l'antimoine devaient toujours être assez élevées par rapport à celle du chlorure de sodium; cette seconde condition est difficile à réaliser lorsqu'il s'agit de rechercher un ion dont on ignore l'absence ou la présence et, à plus forte raison, sa concentration.

Il resterait à déterminer l'action des autres ions, mais il ressort, dès à présent, que cette réaction, relativement peu sensible, est loin d'être aussi spécifique que l'avaient laissé entrevoir les auteurs.

2. — Acide iodhydrique stabilisé par l'acide hypophosphoreux.

Cette réaction a été indiquée par CALLEY (12, 13), en 1932, puis par CALLEY et BURFORD (14), en 1936, pour caractériser les composés difficilement solubles sans avoir à recourir à la fusion alcaline. Elle s'applique à l'étain tétravalent.

La réaction est effectuée à l'aide d'une solution d'acide iodhydrique stabilisée par 1 ou 2 % d'acide hypophosphoreux

à 50 % et qui doit être récente pour donner de bons résultats :

On fait agir ce réactif sur l'échantillon à examiner, même si celui-ci se trouve à l'état de poudre insoluble ; en chauffant vers 90°, il se développe superficiellement une coloration rouge par formation d'iodure stannique ; en chauffant à plus haute température, l'iodure formé se sublime sur les parois froides du tube dans lequel on opère.

Il se forme aussi un complexe, vraisemblablement : l'acide iodostannique $[\text{Sn I}_6]\text{H}_2$, de couleur rouge, qui passe en solution dans la couche surnageant le dépôt de sel insoluble, lorsqu'on abandonne l'iodure formé en présence d'un excès d'acide iodhydrique. Il est possible de déceler 100γ en présence de 100 mg. de substances étrangères insolubles, mais dans ces conditions, il faut 300γ d'étain pour obtenir le sublimé d'iodure stannique et 500γ environ pour que l'acide iodostannique puisse se former, à condition, toutefois, d'exclure l'anhydride chromique et les agents très oxydants qui entraînent une libération immédiate de l'iode.

Cette réaction, bien que relativement peu sensible, est très intéressante puisque c'est l'une des seules qui permettent de caractériser l'étain tétravalent ; elle rend possible l'identification de cet ion, même lorsqu'il entre dans des combinaisons insolubles, telle que O_2Sn , sans avoir recours à une solubilisation toujours délicate.

III. — Formation de complexes organiques.

Ce groupe comprend six réactions.

1. — Sels doubles ou complexes de bases organiques.

L'emploi d'hexaméthylènetétramine a été proposé par VIVARIO et WAGENAAR (90), en 1917, pour caractériser de faibles proportions de métaux appartenant au groupe des sul-

fures. Toute une série d'alcaloïdes fut ensuite étudiée comme réactif de ces métaux ; c'est ainsi qu'en 1925 DANCKWORTT et PFAU (18) utilisent le sulfate de quinine pour caractériser de faibles quantités de bismuth, MEURICE (63), en 1926, emploie la brucine pour rechercher le cadmium. Dès 1923, CAILLE et VIEL (11) se servent d'un réactif iodo-antimonique pour rechercher les alcaloïdes, grâce à la propriété de l'antimoine de précipiter les alcaloïdes en présence d'iodure de potassium. D'autres bases furent ensuite essayées : pipérazine, antipyrine, pyridine, hexaméthylènetétramine, quinoléine, iodure de tétraéthylammonium, etc...

Ces réactifs ont donné de bons résultats pour la caractérisation de certains métaux appartenant aux groupes II et III, en particulier l'antipyrine, mais, à l'exception de l'hexaméthylènetétramine et de la quinoléine, aucun n'a été recommandé pour l'étain.

Hexaméthylènetétramine.

Quand on ajoute de l'hexaméthylènetétramine à une solution acide contenant de l'étain divalent on constate qu'il se forme un précipité cristallin incolore, insoluble dans l'acide chlorhydrique. En présence d'iodure de potassium, le précipité est jaune et la réaction est dix fois plus sensible.

Le composé obtenu résulte vraisemblablement de l'union d'iodure d'étain à un iodhydrate de base, composé comparable à celui qui résulte, par exemple, de l'action d'un alcaloïde sur un iodobismuthate.

La réaction s'applique à l'étain divalent et s'effectue en tube à essais ou plus commodément sur plaque de porcelaine de la façon suivante :

A la solution à examiner, ajouter successivement une goutte d'iodure de potassium en solution concentrée et quelques gouttes de solution d'hexaméthylènetétramine à 2 %, acidifier par l'acide chlorhydrique : un précipité jaune apparaît.

Cette réaction peut être aussi réalisée sur papier-filtre et sur lame de verre ; dans ce dernier cas, un examen microscopique est possible. Elle n'est pas spécifique, un grand nombre d'ions :
Ag — Pb — Hg⁺ — Au — Sb — As — Hg⁺⁺ — Bi — Pd
Pt — Cd — Cu — et Mg. donnent des précipités semblables
C. L. = 1 : 24.000, d'après KORENMAN.

Quinoléine.

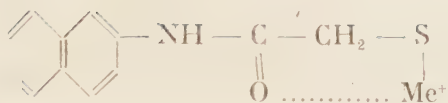
Cet auteur a décrit, en 1936 (48), la technique à suivre pour caractériser des quantités d'étain divalent supérieures à 3% au moyen de la quinoléine et de l'iodure de potassium, par formation de précipités cristallins constitués par de longues aiguilles jaunes et des parallélogrammes que l'on observe au microscope. Cette réaction, comme la précédente, n'est nullement spécifique.

2. — Aminophtalide de l'acide thioglycolique ou « Thionalide ».

L'acide thioglycolique HS — CH₂ — COOH précipite plusieurs métaux parmi lesquels, Hg⁺, Ag, Pb, Au... en formant des complexes.

Des essais furent effectués avec l'acide thioglycolique et différentes bases en vue d'accroître la stabilité des précipités en milieu acide et dans le but d'obtenir des précipitations avec un plus grand nombre d'ions.

La thionalide, ou β aminonaphtalide de l'acide thioglycolique C₁₀H₇ — NH — CO — CH₂ — SH proposée par BERG et ROEBLING (3 ; 4) est un excellent réactif ; les complexes obtenus sont infiniment peu solubles dans les acides et sont stables à chaud. Ce réactif précipite tous les ions qui donnent des sulfures insolubles. Il se forme des complexes métalliques correspondant à la saturation des valences principales par le groupe sulfhydryle et à celle des valences secondaires par le groupe carboxyle



Par addition de différents réactifs : acides minéraux, acide tartrique en milieu carbonaté (CO_3Na_2) ou cyanuré (CNK), ou bien par l'emploi d'acide tartrique en milieu cyanuré (CNK) et rendu alcalin par la potasse, on a cherché à augmenter la sélectivité de la thionalide. C'est ainsi que, pour rechercher l'étain dans les meilleures conditions, on opère soit en milieu chlorhydrique, soit en présence l'acide tartrique et de cyanure de potassium.

La réaction s'effectue en tube à essais.

A 2 cm³ de solution à examiner contenant l'étain à l'état divalent, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou 2 cm³ d'une solution saturée de tartrate d'ammonium contenant 10 % de cyanure de potassium, puis une goutte de réactif (solution à 1 % de thionalide dans l'alcool ou l'acide acétique).

L'étain donne lieu à un précipité blanc dans ces conditions. Il est prudent de faire un essai-témoin comparatif. A cet effet : ajouter une ou deux gouttes de réactif à 2 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N.

Par suite de la sensibilité du groupe sulfhydryle aux agents oxydants, ceux-ci, tels que Fe^{III} , doivent être exclus.

Beaucoup d'ions gênent la réaction. Certains donnent un précipité blanc avec ce réactif, les uns : en milieu chlorhydrique : Cd, Hg, As, Sb, ou en milieu tartrique : Sb,

les autres donnent des précipités jaunes aussi bien en milieu chlorhydrique que tartrique, Au, Tl, Pb, Bi...

La sensibilité dépend du milieu :

en milieu acide : P. L. = 0,008γ (dans 0,1 cm³)

C. L. = 1 : 12.500.000

en milieu alcalin : P. L. = 0,4γ (dans 0,1 cm³)

C. L. = 1 : 250.000

Ce réactif extrêmement sensible sert plutôt à isoler des métaux précipitant par l'hydrogène sulfuré qu'à caractériser un ion déterminé ; son emploi se prête à plusieurs types de dosage.

1° PONDÉRALEMENT. — Le poids moléculaire élevé du complexe formé diminue l'erreur.

Le précipité recueilli est lavé, séché à 105° et pesé.

2° VOLUMÉTRIQUEMENT. — Le complexe est traité par un mélange d'alcool amylique et d'acide sulfurique qui le décompose ; le titrage est effectué par iodométrie en présence d'empois d'amidon.

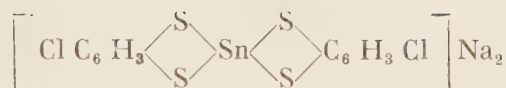
3° COLORIMÉTRIQUEMENT. — Le complexe métallique formé est séparé et mis en contact avec de l'acide phosphomolybdique ; grâce à l'action réductrice de la fonction sulfhydryle, l'acide phosphomolybdique se transforme en bleu de molybdène proportionnellement à la quantité de complexe formé avec le métal. On compare l'intensité de la coloration obtenue avec une gamme étalon.

3. — Méthyl-1 dithio-3,4 benzène ou « Dithiol ».

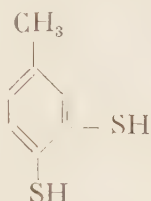
POLLAK (71), GUHA et CHAKLADAR (37), HURTLEY et SMILE (45), en réduisant par l'étain en milieu chlorhydrique le benzènedisulfochlorure-1,2 pour préparer l'*o*-dithiobenzène, remarquèrent la formation d'un composé rouge dont la nature a été très discutée.

POLLAK voyait la présence d'étain dans la molécule, mais ne pouvait indiquer comment le métal s'y trouvait engagé.

GUHA et CHAKLADAR pensaient que ce composé était de nature purement organique. MILLS et CLARK (65) ont préconisé l'emploi du chloro-1 dimercapto-3,4 benzène, puis du méthyl-1 dimercapto-3,4 benzène pour caractériser l'étain et ils ont montré qu'il se formait, en milieu alcalin, un complexe dans lequel l'étain se trouvait tétracoordiné :



L'emploi de ce réactif permet de caractériser aussi bien l'étain stanneux que l'étain stannique. La difficulté résidait autrefois dans sa préparation : on trouve maintenant dans le commerce, sous le nom de « Dithiol », le méthyl-1 dithio-3,4 benzène



Le réactif est employé sous forme de solution préparée par dissolution de 0,2 g. de « Dithiol » dans 100 cm³ d'eau contenant 1 % de lessive de soude à 36° Baumé. On peut ajouter 0,3 g. à 0,5 g. d'acide thioglycolique pour accroître la stabilité du réactif qui est très oxydable. Dans ces conditions, sa conservation est assez bonne ; il est inutilisable dès qu'un louche blanc apparaît au sein du liquide.

La réaction s'effectue en tube à essais ou sur plaque de porcelaine :

Ajouter à une solution acide (jusqu'à 15 % de ClH) contenant de l'étain quelques gouttes du réactif ; la réaction est activée par chauffage ; après quelques secondes on observe, si l'étain est à l'état stanneux, une coloration rouge ; si l'étain est à l'état stannique, la coloration est un peu plus longue à se manifester, car il faut que le mercaptan réduise l'ion stannique à l'état stanneux avant de former le complexe. En ajoutant au réactif un peu d'acide thioglycolique la réduction est immédiate et la valence initiale de l'étain n'entre plus en jeu.

CLARK (16) indique comme sensibilité, pour chacun des dérivés :

méthyl-1 dithio-3,4 benzène : C. L. = 1 : 8.000.000

chloro-1 dithio-3,4 benzène : C. L. = 1 : 2.000.000

Seul, le bismuth produit aussi avec le réactif un précipité rouge ; l'arsenic et l'antimoine donnent des dérivés jaune pâle qui sont peu gênants, mais le cuivre, le nickel et le cobalt donnent des précipités noirs qui se produisent à condition, toutefois, que le réactif se trouve en excès par rapport à la quantité d'étain présent.

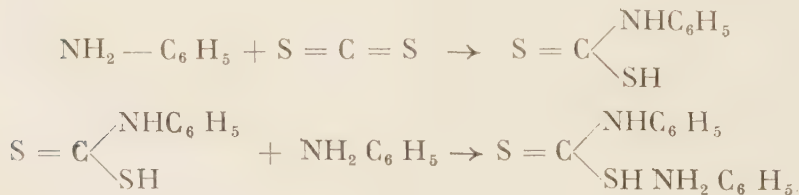
Cette réaction permet un dosage colorimétrique ; on empêche le composé rouge formé de se rassembler au fond du tube de comparaison en incorporant une solution à 1 % d'agar agar qui forme une gelée stable par refroidissement ; on compare ensuite le tube avec une gamme étalon.

4. — Dithiocarbamate.

En 1924, PARRI (68), dans une étude sur les réactifs obtenus à partir du sulfure de carbone, fait remarquer que l'action d'un dithiocarbamate sur un sel stanneux donne lieu à un précipité de thiocarbamate d'étain.

Chauffer un volume de sulfure de carbone en présence de 3 ou 4 volumes d'ammoniaque concentrée ; après avoir laissé refroidir le mélange en agitant de temps en temps, décantier le sulfure de carbone qui ne s'est pas combiné (celui-ci, d'ailleurs, ne générerait pas la réaction). Le liquide orangé qui se sépare constitue un réactif de l'ion stanneux avec lequel on obtient un sulfure rouge orangé stable dans l'acide acétique.

L'ammoniaque peut être remplacée par l'aniline qui donne, par salification, un dérivé de l'acide thiosulfocarbamique :



On obtient aussi des composés avec les amines primaires et secondaires de la série grasse.

Le réactif préparé avec l'ammoniaque répondant à la formule $S = C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow SNH_4 \end{matrix}$ n'est pas très stable ; il est nécessaire de le renouveler souvent ou bien de le préparer extemporanément.

Verser une à deux gouttes de ce réactif dans une cupule ou dans un tube à essais contenant la solution à examiner presque neutre.

Beaucoup d'ions donnent avec ce réactif des précipités qui sont très colorés : Fe (brun), Ni (rouge), Ag (noir), Al et Zn (blanc), Co (vert), Ur et Mn (jaune).

Ceux du plomb et du bismuth (orangés) ressemblent à celui obtenu avec l'étain ; l'arsenic et l'antimoine donnent lieu à un précipité jaune pâle, mais seulement après acidification par l'acide acétique.

Lorsque la quantité d'étain stanneux est très faible (quelques gammas seulement), le précipité est très difficile à apprécier. En résumé, cette réaction n'est ni spécifique, ni très sensible.

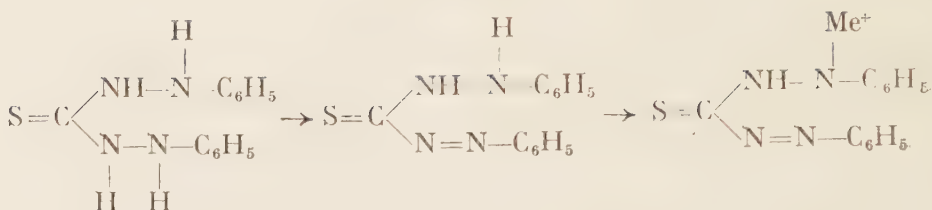
5. — Thiodiphénylcarbazine.

Cette réaction, comme la précédente, a été proposée par PARRI en 1924.

La phénylhydrazine réagit sur le sulfure de carbone avec formation d'une thio-urée qui se présente sous forme d'aiguilles incolores solubles dans l'alcool à 60°.

En présence de divers métaux on obtient avec la thiodiphénylhydrazine des précipités colorés dus à la propriété de la phénylhydrazine d'avoir un atome d'hydrogène remplaçable par un métal.

On peut admettre qu'il se forme intermédiairement une thiodiphénylcarbazine dont le chromophore $-N=N-$ colore les sels métalliques obtenus par substitution d'un hydrogène appartenant à la molécule de phénylhydrazine qui ne porte pas le chromophore.



On emploie une solution à 5 % de thiodiphénylcarbazine dans l'alcool à 60°.

La réaction est effectuée en tube à essais ou sur plaque de porcelaine ; par addition de quelques gouttes de réactif à une solution diluée contenant de l'ion stanneux en milieu acide, on obtient un précipité rose orangé.

Un grand nombre d'ions donne des colorations : As, Sb, Au, Pb, Bi, Cu, Hg, Cd...

La sensibilité n'a pas été déterminée. De même que la précédente, cette réaction n'est nullement spécifique.

6. — Hydroxyquinoléine.

Suivant SAUL et CRAWFORD (76) un chirurgien signala qu'un dépôt se produisait au bout d'un certain temps dans l'eau qu'il avait traitée par un antiseptique allemand, le « Quinosol ».

A la suite de cette remarque, ces auteurs entreprirent des recherches sur les causes du phénomène. Ils trouvèrent que l'eau distillée employée par le praticien contenait des traces de cuivre et mirent en évidence la propriété du Quinosol (sel de potassium de l'acide sulfonique de l'o-hydroxyquinoléine) de donner lieu à un précipité en présence d'une solution ne contenant pas moins de 0,0002 % de cuivre.

Le précipité observé au microscope a l'aspect d'une pelote de fines aiguilles ; il est jaune, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, insoluble dans l'ammoniaque.

Avec SCHOORL (79), on emploie aujourd'hui, de préférence, le « Superol » (sulfate d'o-hydroxyquinoléine) répondant à la formule $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{OH})\text{SO}_4\text{K}$ qui forme avec les sels stanneux

et stanniques des pellicules non cristallines, mais anisotropes après un certain temps. Cette pellicule n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique, ni dans l'acide nitrique.

La réaction s'effectue sur papier-filtre épais. On obtient une coloration jaune en touchant, avec le réactif, la tache produite par le dépôt d'une goutte de solution contenant de l'étain.

La sensibilité de la réaction n'a pas été déterminée ; celle-ci n'est guère utilisable à cause de son manque de spécificité ; en effet, Sb, As, Ag, Hg, Pb, Ba, Fe, donnent aussi des précipitations analogues.

IV. — Caractérisation de l'étain par son action catalytique.

Résorcine en milieu ammoniacal.

LIGOR BEY publia, en 1929 (60), une étude sur les matières colorantes qui prennent naissance lorsqu'on met en contact certains métaux lourds avec la résorcine en milieu ammoniacal.

Un an plus tard, le même auteur (59) proposa l'emploi de la résorcine en milieu ammoniacal pour caractériser de faibles quantités d'étain.

Lorsqu'on fait agir une solution ammoniacale sur du chlorure stannique, il se fait un précipité d'hydroxyde stannique - celui-ci n'est pas visible quand la quantité d'étain est très faible ; si l'on ajoute ensuite une solution aqueuse de résorcine, une coloration bleue se développe, dans le liquide surnageant le précipité d'hydrate stannique, au bout de 2 à 20 minutes, selon les quantités d'étain mises en jeu.

L'expérience a montré que la chaleur activait la réaction et que le même phénomène se produisait quand on employait le zinc, le cadmium, le cuivre ou le plomb.

Une première matière colorante prend d'abord naissance,

c'est un indicateur qui vire à $\text{pH} = 9,18$; il est rouge en milieu acide, vert en milieu alcalin et se transforme irréversiblement en milieu ammoniacal en une autre matière colorante qui est bleue en milieu alcalin ; c'est elle qu'on observe à la fin de la réaction employée pour caractériser l'étain.

Comme la précédente, cette matière colorante est rouge en milieu acide ; on peut l'extraire par l'alcool amylique. Pour éliminer l'excès de résorcine qui n'a pas réagi, on utilise la propriété de la matière colorante d'être insoluble dans l'éther. Après évaporation à siccité du produit de la réaction au bain-marie, la résorcine est éliminée par un lavage à l'éther ; la matière colorante est ensuite extraite au moyen d'alcool amylique.

L'action de l'étain stanneux est beaucoup plus lente à se manifester ; en conséquence, l'ion stanneux sera oxydé préalablement par l'eau de brome avant d'être caractérisé par la résorcine en milieu ammoniacal.

On pourrait penser qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation en présence de l'étain au maximum, mais, dans le cas du plomb, c'est le plomb divalent qui agit. On constate, d'autre part, quand on emploie le zinc, que la réaction n'a pas lieu en atmosphère d'azote.

Il résulte enfin des recherches de LIGOR BEY, que la matière colorante formée est la même avec les cinq métaux cités plus haut ; le virage s'effectue, en effet, au même pH , quel que soit le métal employé pour la préparer.

En résumé, il est vraisemblable que les hydroxydes des métaux envisagés jouent le rôle de catalyseur pour favoriser l'oxydation de la résorcine en présence de l'oxygène de l'air.

Nous avons vu que la réaction n'était pas spécifique ; elle n'est pas suffisamment sensible pour être retenue ; d'après LIGOR BEY :

$$\text{P. L.} = 150\gamma.$$

$$\text{C. L.} = 1 : 33.000.$$

V. — Caractérisation de l'étain au moyen de la flamme.

En présence de composés d'étain solubles et de certains composés insolubles, l'hydrogène, qui prend naissance par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc, a la propriété de donner dans la flamme réductrice d'un brûleur une coloration bleue caractéristique.

La cause de ce phénomène, indiqué dès 1901 par SCHMATOLLA (78), n'est pas encore expliquée.

D'après MEISSNER (62 ; cf. aussi : 42) il s'agit d'une réaction due à la formation de SnH_4 , mais récemment FEIGL a rejeté cette hypothèse (25).

Au cours de recherches, MEISSNER a établi que la présence d'acide chlorhydrique était indispensable et que la coloration bleue caractéristique qui se manifestait en présence d'étain n'était pas une apparition thermoluminescente, ainsi que P. ARTMANN (2) l'a signalé pour le bismuth.

La caractérisation de traces d'étain par ce procédé s'effectue de la façon suivante :

Déposer, sur un bâton de magnésie, une goutte de la solution à examiner ; celle-ci est séchée à un demi-centimètre environ de la flamme d'un microbrûleur. Le résidu sec est ensuite humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré et porté dans la flamme réductrice du brûleur : la présence d'étain se manifeste par l'apparition autour du bâton de magnésie d'un manchon lumineux bleu. Par humectation avec de l'acide chlorhydrique on peut renouveler plusieurs fois la coloration qui ne s'étend jamais à toute la flamme comme dans le cas du sodium, par exemple.

Sensibilité, d'après FEIGL :

$$\text{P. L.} = 0,25\%$$

$$\text{C. L.} = 1 : 1.600.000.$$

Il semble que l'arsenic, le sélénium et différents sels, tels que les bromure et chlorure de bismuth, bromure et chlorure cuivriques, les sels d'antimoine et de plomb qui colorent la flamme en bleu et certains ions qui la colorent intensément, en jaune ou en rouge, tels que le sodium, le strontium, le lithium... soient de nature à gêner l'appréciation de la coloration propre aux composés de l'étain.

VI. — Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs minéraux.

1. — Ferricyanure de potassium.

La réaction fut proposée en 1919, par FRESSENIUS (28) pour détecter de très faibles quantités d'ion stanneux.

Sous l'influence du chlorure stanneux, le ferricyanure est réduit à l'état de ferrocyanure ; on observe un précipité de ferrocyanure ferrique quand on ajoute un sel ferrique.

Effectuer la réaction en portant successivement, dans une cupule de la plaque de porcelaine, une goutte de la solution à examiner contenant l'étain à l'état divalent, puis une goutte d'acide chlorhydrique 2 *N*, une goutte de ferricyanure de potassium à 5 % et finalement une goutte de chlorure ferrique à 1 %. La réaction peut être réalisée également sur papier-filtre en touchant celui-ci avec la solution à essayer et les différents réactifs énumérés. La présence d'ion stanneux se manifeste par l'apparition d'une coloration bleue due à la formation de ferrocyanure ferrique.

Cette réaction a lieu avec tous les réducteurs ; la spécificité est, par conséquent, nulle et la sensibilité, certainement très grande, n'a pas été déterminée.

2. — Chlorure d'or.

Cette réaction est utilisée pour la dorure sur porcelaine :

On traite une solution de chlorure d'or par un mélange de sel stanneux et stannique ; le précipité rouge obtenu est connu sous le nom de « pourpre de Cassius ».

En 1928, GUTZEIT (39) recommande l'emploi du chlorure d'or pour caractériser le chlorure stanneux.

Une goutte de réactif (solution d'acide chlorhydrique 0,1 N renfermant 1 % de chlorure d'or et 0,5 % de glucose) est portée sur une bande de papier-filtre ; après avoir laissé sécher la tache produite, toucher son emplacement avec la solution stanneuse à essayer. En milieu acide, on observe une coloration rouge-brun, ou noire, s'il y a une grande quantité d'étain divalent ; en milieu neutre, on observe des colorations violette, verte, rose ou bleue qui se manifestent par ordre selon qu'il y a des quantités appréciables ou seulement des traces d'ion stanneux dans la solution examinée.

La sensibilité a été déterminée à nouveau par KORENMAN (48) :

$$P. L. = 0,007 \gamma$$

$$C. L. = 1 : 36.000.$$

Cette réaction n'a de valeur qu'en absence de réducteur autre que l'étain divalent.

3. — Molybdate de sodium.

Le sulfocyanure de potassium ajouté à un sel ferrique donne lieu à une coloration rouge sang ; la réduction du sel ferrique amène la disparition de la coloration.

On employait ordinairement, jusque vers 1900, le sulfocyanure pour indiquer le terme de la réaction au cours du dosage du fer par le chlorure stanneux ; ce terme, fondé sur la disparition d'une couleur, toujours plus difficile à apprécier que son apparition, n'est jamais saisi très exactement. Pour cette raison ZENGELIS (92), en 1901, proposa l'emploi d'un sel de l'acide molybdique qui, en présence du moindre

excès de chlorure stanneux, est réduit en bleu de molybdène.

Plus tard, en 1910, le même auteur (93) adaptait cette propriété des sels de l'acide molybdique à la recherche de l'ion stanneux.

Le réactif est préparé par dissolution de 1 g. de molybdate de sodium dans 100 cm³ d'eau, on acidifie ensuite légèrement la solution par l'acide chlorhydrique.

La réaction s'effectue sur papier-filtre ou dans un tube à essais : en présence d'ion stanneux, une coloration bleue intense, ou brune s'il y a de fortes proportions d'étain, se manifeste par formation d'oxyde de molybdène Mo₂O₅. Beaucoup de réducteurs donnent la même réaction.

Sensibilité, d'après ZENGELIS :

P. L. = 1:

C. L. 1 : 1.000.000.

Il y a lieu de noter que les solutions de molybdate perdent beaucoup de leur sensibilité en vieillissant ; au contraire, la présence d'acide phosphorique ou arsénique augmente la sensibilité de la réaction.

4. — Phosphomolybdate d'ammonium.

FEIGL et NEUBER (27) ont proposé cette réaction, en 1923, pour rechercher l'étain, même en présence d'antimoine ; en effet, tandis que l'étain est capable de réduire les phosphomolybdates solubles et insolubles, l'antimoine ne peut réduire que l'acide phosphomolybdique qui est soluble.

On peut donc employer pour caractériser l'étain, en présence d'antimoine, un papier réactif au phosphomolybdate d'ammonium qui est de bonne conservation ; on le prépare en imprégnant une bande de papier-filtre d'une solution d'acide phosphomolybdique ; la bande, maintenue ensuite quelques instants dans une atmosphère de gaz d'ammoniac, est séchée.

Pour caractériser l'ion stanneux : toucher le papier réactif avec un agitateur trempé dans la solution à examiner.

La sensibilité est considérable ; on peut caractériser l'étain dans des solutions ne contenant pas moins de 0,6 mg. d'étain par litre ; d'après FEIGL :

$$P. L. = 0,03\%.$$

$$C. L. = 1 : 1.670.000.$$

Comme les trois précédentes, cette réaction n'est nullement spécifique pour l'étain ; elle a lieu avec beaucoup de réducteurs.

Dans les deux réactions suivantes, il importe que l'ion ferreux soit absent.

5. — Nitrate mercurique.

TANANAEFF (81) décrit, en 1936, une réaction fondée sur la réduction du nitrate mercurique en mercure métallique sous l'influence du chlorure stanneux et sous l'influence catalytique du nitrate d'argent qui se trouve d'ailleurs aussi réduit en argent métallique.

L'ion mercurique pris isolément n'est réduit à l'état métallique par le chlorure stanneux qu'à la longue et toujours incomplètement ; la réduction s'arrête surtout au stade chlorure mercureux.

L'ion argent, en solution acide, n'est pas réduit en argent métallique par le chlorure stanneux, parce que le chlorure d'argent formé a un produit de solubilité très faible (10^{-10}). Mais en présence d'argent, l'ion mercurique est réduit instantanément, par le chlorure stanneux, en mercure métallique qui apparaît sous forme de précipité noir intense, ce qui laisse supposer une activité induite.

On obtient un mélange de mercure et d'argent métallique comme l'indique le schéma suivant :



La réaction peut s'effectuer sur papier-filtre ou sur plaque de porcelaine à godets.

On emploie une solution aqueuse à 10 % de nitrate d'argent et une solution aqueuse à 10 % de nitrate mercurique :

1° *En tube à essais :*

Déposer une goutte contenant l'ion stanneux sur la plaque de porcelaine, ajouter ensuite une goutte de solution de nitrate mercurique et une goutte de solution de nitrate d'argent ; si la solution d'étain est suffisamment concentrée, on observe un précipité noir.

2° *Sur papier-filtre :*

Déposer une petite goutte de réactif argentique, toucher ensuite, à l'aide d'un agitateur trempé dans une solution contenant l'étain divalent, l'emplacement humide ; une tache noire se manifeste rapidement si l'on a soin d'opérer en milieu pas trop acide.

La présence simultanée des deux ions ferreux et argent entraîne une précipitation d'argent métallique de couleur grise pouvant prêter à confusion.

Cette réaction ne permet pas de caractériser avec certitude une quantité d'étain correspondant à moins de 1 cm³ de solution de chlorure stanneux 0,01 M quand on opère à froid, ou de 1 cm³ de solution 0,02 M quand on opère à chaud, ce qui correspond respectivement à 1 mg. et à 500γ d'étain.

6. — Sels ferriques (diméthylglyoxime).

FEIGL (26) publia, en 1919, un procédé pour caractériser indirectement l'ion stanneux au moyen d'un sel ferrique ; celui-ci se trouve réduit totalement ou en partie ; on met ensuite en évidence l'ion ferreux formé au moyen de la diméthylglyoxime.

Les sels ferreux donnent, comme plusieurs métaux lourds du 8^e groupe de la classification périodique, avec les dioximes en solution ammoniacale, des complexes internes très colorés (83).

On complexe au moyen d'acide tartrique l'ion ferrique ajouté en excès pour éviter qu'il précipite en milieu alcalin sous forme d'hydroxyde ferrique brun et rende ainsi difficile l'appréciation du complexe soluble rouge framboise de l'ion ferreux.

L'intensité de la coloration rouge produite à l'issue de la réaction est proportionnelle à la quantité d'étain mise en jeu, ce qui permet un dosage colorimétrique.

Pour la recherche qualitative : porter une goutte de la solution à examiner dans une cupule sur la plaque de porcelaine, ajouter ensuite une goutte de chlorure ferrique et, après un instant, une goutte d'une solution à 5 % d'acide tartrique ; enfin, laisser tomber une goutte de diméthylglyoxime en solution alcoolique à 1 % et, pour rendre le milieu alcalin, une goutte d'ammoniaque concentrée.

Les ions gênants sont évidemment le fer^{II} et le nickel. L'antimoine en petites quantités ne gêne pas ; on sépare l'excès de ce dernier corps par action du zinc en milieu chlorhydrique qui déplace les deux métaux ; seul l'étain spongieux est soluble dans l'acide chlorhydrique ; par filtration, on sépare l'antimoine insoluble.

La perceptibilité limite, selon FEIGL, est : 0,04 γ pour 1 cm³ et, par suite, la concentration limite = 1 : 1.250.000.

Cette réaction, facile à exécuter malgré la multiplicité des opérations qu'elle nécessite, est particulièrement sensible ; elle est sélective (n'a pas lieu avec l'antimoine et l'arsenic) et les réactifs employés pour la réaliser ont l'avantage d'être d'un usage courant.

7. — Chlorure mercurique en présence d'aniline.

Cette réaction fut expérimentée par TANANAEFF (82), en 1924.

L'étain stanneux, en présence de chlorure mercurique seul, réduit celui-ci en grande partie à l'état de chlorure mercurieux difficile à distinguer sur un papier-filtre blanc. La réaction est plus nette lorsque le mercure se trouve réduit à l'état métallique.

On obtient ce résultat en opérant en milieu alcalin, mais, dans ces conditions, le chlorure antimonieux réduit aussi le chlorure mercurique. Pour rendre la réaction spécifique, on opère en présence d'une base peu dissociée ; en présence d'ammoniaque ($k = 1,7 \times 10^{-5}$), l'antimoine ne donne lieu qu'à une tache brune ; avec une base encore moins forte, telle que l'aniline ($k = 3,82 \times 10^{-10}$), on obtient une tache noire de mercure métallique avec Sn^{II} , tandis que Sb^{III} est sans action.

La réaction est effectuée sur une bande de papier filtre, imprégnée de chlorure mercurique, après réduction de l'étain, s'il était à l'état stannique, au moyen du magnésium en milieu chlorhydrique. Cette réaction serait spécifique pour l'étain, en présence d'aniline. FEIGL a déterminé la sensibilité :

P. L. = 0,6%

C. L. = 1 : 83.000.

A la fois simple, sensible, n'exigeant que des réactifs banaux, cette réaction est réputée spécifique de l'étain.

VII. — Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs organiques.

1. — Vert diazine.

Pour caractériser l'étain, on a souvent recours à l'emploi du fer pour séparer l'antimoine et réduire l'ion stannique ; dans

beaucoup de réactions colorées de l'ion stanneux, la présence du fer est gênante ; c'est pourquoi EEGRIWE (24) a recherché des matières colorantes qui changent de teinte par réduction sous l'influence de l'ion stanneux et sur lesquelles le fer est sans action.

En 1929, cet auteur proposa, comme réactif de l'étain, le Vert diazine, colorant azoïque préparé avec la safranine et la diméthylaniline ; on l'utilise en solution aqueuse à 0,01 %.

La solution, qui est bleu vert, devient franchement bleue en milieu chlorhydrique ; sous l'influence des réducteurs tels que le chlorure stanneux, le réactif vire au rouge, en passant par les teintes intermédiaires : bleu violet, violet, violet rouge, selon la proportion d'ion réducteur mis en jeu.

La réaction est effectuée en tube à essais : Ajouter de l'acide chlorhydrique au réactif jusqu'à virage au bleu franc, puis faire couler la solution à examiner à l'aide d'un tube capillaire le long des parois du tube maintenu incliné ; on observe la coloration produite à la partie inférieure du réactif au contact des deux couches de liquides. De nombreux réducteurs donnent la même réaction. EEGRIWE indique la sensibilité :

$$P. L. = 4\gamma \text{ pour } 0,1 \text{ cm}^3.$$

$$C. L. = 1 : 25.000.$$

2. — Cœruléine.

Dans le même but que précédemment, EEGRIWE indiqua un autre réactif de l'étain : la cœruléine, colorant anthra-hydroxyphtaléique, utilisé en solution alcoolique à 0,01 %.

Au moyen d'un tube capillaire, faire arriver la solution à examiner, fortement chlorhydrique, à la partie inférieure du tube à essais renfermant le réactif : la présence de l'ion stanneux se manifeste par l'apparition d'une fluorescence jaune vert. La plupart des réducteurs donnent la réaction. La sensibilité est de l'ordre de 20 γ pour 0,1 cm³, ce qui correspond à une dilution limite de 1 : 5.000.

3. — *Cacothéline*.

En 1841, BERTHEMOT (6) proposa, pour caractériser l'ion nitrique, de mettre à profit l'action, signalée par PELLETIER et CAVENTOU, de l'acide nitrique sur la brucine qui devient rouge orangé au contact d'une trace de cet acide, s'il est suffisamment concentré.

Quelque temps après, CHEVALIER (17), dans une étude sur les falsifications de la bière, indiquait la possibilité de déceler la brucine au moyen d'acide nitrique concentré ; il se développe, dans ces conditions, une coloration jaune orangé qui passe au violet lorsqu'on ajoute du chlorure stanneux.

Une polémique s'éleva ensuite entre LIEBIG et LAURENT sur la constitution des produits résultant de l'action de l'acide nitrique sur la brucine.

En 1848, LAURENT (53), publiant le résultat de ses recherches, attribua la formule $C_{21}H_{22}N_4O$ au corps jaune orangé formé qu'il désigna sous le nom de « *cacothéline* » (de κακοθελῆς : *mauvais garçon*) vraisemblablement en mémoire de la diatribe que LIEBIG avait lancée contre lui.

Finalement, en 1883, DRYER (21), qui n'avait pas encore adopté la dénomination de LAURENT, recommanda l'emploi de ce composé pour rechercher l'étain stanneux en insistant sur la grande sensibilité de la réaction qui lui permit de déceler la présence de 2,5 γ d'étain dans une goutte de solution acide.

Bien qu'à l'heure actuelle la structure de la brucine n'ait pas été déterminée avec certitude, sa composition montre qu'elle constitue la diméthoxystrychnine, c'est-à-dire que 2 atomes d'hydrogène de la molécule de la strychnine sont remplacés par 2 groupes méthoxyles.

LEUCHS et ANDERSON (56) ont montré que, sous l'influence de l'acide nitrique, la brucine donnait naissance au composé $C_{21}H_{21}O_7N_3$, NO_3H : la *cacothéline*, qui paraît être une quinone nitrée résultant d'une déméthylation accompagnée de l'introduction d'un NO_2 dans la molécule de la brucine.

Les 2 méthoxyles sont éliminés sous forme de nitrate ou de nitrite de méthyle à l'état gazeux, comme l'avait remarqué LAURENT, en même temps qu'il se forme un composé jaune orangé de nature orthoquinonique qui donne une oxime avec l'hydroxylamine en milieu alcalin (57).

Sous l'influence des réducteurs, la cacothéline donne naissance à une coloration violet-améthyste qui justifie le nom d'améthystine donné à la réaction par GUTZEIT (38).

Selon LEUCHS (54), par réduction au moyen de l'anhydride sulfureux ou du chlorure stanneux, il se forme un sulfite ou un chlorostannate dont on sépare une base qui est probablement une aminohydroquinone à partir de laquelle on peut régénérer la quinone orangée par oxydation nitrique ou simplement par agitation de sa solution au contact de l'air.

La cacothéline est employée en solution aqueuse à 0,25 %.

On effectue la réaction en tube à essais, sur plaque de porcelaine ou sur papier filtre.

En présence d'ion stanneux le réactif prend une coloration améthyste dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'étain présent.

LAIRD NEWELL (52), qui effectue la réaction en tube à essais, constate que la concentration limite dépend du milieu :

milieu neutre —	C. L. = $1,6 \times 10^5$
milieu acide (0,05 N) —	C. L. = $0,8 \times 10^5$

soit approximativement C. L. = 1 : 1.000.000 en milieu acide, ainsi que DRYER l'avait déjà indiqué.

D'après F. FEIGL (25), la réaction serait beaucoup plus sensible sur papier filtre ; on pourrait, en effet, déceler 0,2% d'étain.

GUTZEIT (38) estime qu'il est préférable d'effectuer la réaction à chaud ; GROSSET (36), au contraire, pense qu'il vaut mieux opérer à froid, la chaleur ayant pour effet de diminuer la sensibilité.

Le chlorure titaneux, les hydrosulfites, sulfites, bisulfites,

provoquent également la réduction de la cacothéline ; par contre l'antimoine ⁱⁱⁱ et le fer ⁱⁱ sont sans action.

Certains ions colorés tels que Co, Cu, Fe, Ni et les vanadates peuvent gêner l'appréciation des résultats lorsqu'ils sont en trop forte proportion par rapport à l'ion stanneux.

Très sensible, simple et élégante, cette réaction, qui n'est cependant pas spécifique, semble devoir apporter une précieuse contribution à la caractérisation de l'étain.

4. — Benzylpyridine.

L'emploi de ce réactif a été proposé, en 1934, par FREYTAG (29) pour caractériser l'acide sulfureux et l'ion stanneux.

Sous l'influence des radiations ultra-violettes comprises entre 240 Å et 360 Å, la benzylpyridine donne deux photoproduits ; l'un, qui est jaune brun, réagit avec les amines aromatiques en formant des colorations variées, l'autre, qui est vert, change de teinte, en présence d'une trace d'acide sulfureux ou de chlorure stanneux, en solution chlorhydrique.

On emploie des papiers réactifs imprégnés de benzylpyridine irradiée qu'on touche avec une goutte de la solution stanneuse. La coloration du papier passe du vert au rouge en présence d'étain divalent :

$$P. L. = 1,3 \gamma \text{ pour } 0,2 \text{ cm}^3$$

$$C. L. \dots 1 : 7.600.$$

L'arsenic et l'antimoine ne gênent pas ; mais cette réaction, qui a lieu avec la plupart des réducteurs, n'est pas spécifique.

5. — Jaune de naphтол.

L'emploi de ce corps ou de son sel de potassium :



a été proposé en 1936 par TENNEY et LONG (84).

Ajouter, dans un tube à essais ou sur plaque de porcelaine, à la solution à examiner, une ou deux gouttes du réactif en solution aqueuse à 2 %, puis, deux ou trois gouttes de soude 2N : la solution passe du jaune au rouge vif. La réaction est peu sensible ; la concentration limite est de l'ordre de 1 : 2.000. Il faut opérer en absence des métaux dont les hydroxydes sont réduits à l'état métallique stannites alcalins (Ag, Hg⁺, Hg⁺⁺, Pb, Bi).

La présence de cuivre donne lieu à l'apparition d'une teinte orangée ; avec le manganèse, la coloration tire sur le violet. Les autres ions, parmi lesquels l'antimoine, ne seraient pas gênants.

SMITH et LONG (85) publièrent, en 1939, une série de réactifs colorés pour rechercher différents ions, entre autres :

Le violet Brillant, qui donne un précipité bleu pâle avec l'étain.

Le violet 3 R Hoffmann, qui donne un précipité bleu avec l'étain et bleu pâle avec l'antimoine.

6. — α -dinitro-diphénylamine sulfoxyde.

L'examen de plusieurs échantillons d'extraits de viande conservés dans des boîtes de fer blanc a révélé, lors d'une enquête faite sur un lot de conserves alimentaires, que beaucoup de produits qui étaient livrés à la consommation se trouvaient souillés par l'étain.

Pour caractériser et doser le métal, BUCHANAN et SCHRYER (10) ont recommandé la technique suivante :

Après avoir détruit, par les procédés habituels, la matière organique de l'échantillon envisagé, l'étain stannique est réduit en milieu acide par un morceau de zinc.

La recherche de l'ion stanneux s'effectue en ajoutant, à une portion de la solution obtenue précédemment, quelques gouttes de réactif obtenu en faisant dissoudre, dans 100 cm³ de soude 0,1 N, 0,2 g d' α dinitrodiphénylamine sulfoxyde (NH(C₆H₃NO₂)₂.SO).

Le mélange est chauffé quelques instants, puis filtré après dilution avec de l'eau. La présence d'étain dans la solution initiale se révèle par l'apparition d'une coloration violette due à la formation de violet de Lauth, lorsqu'on ajoute au filtrat quelques gouttes de chlorure ferrique :

P. L. = 60%

C. L. = 1 : 75.000.

Dans son guide sur l'emploi des réactions à la goutte, la firme anglaise The British Drug House indique que l'emploi de ce réactif permet de déceler des quantités d'étain de l'ordre de 0,25 mg.

Cette réaction se prête à un dosage colorimétrique.

Conclusion.

Nous venons de jeter un aperçu sur les nombreuses réactions qui furent proposées jusqu'en 1939 ; selon le désir exprimé par la Commission internationale de Chimie, nous devons faire ici un premier choix afin de n'en conserver que cinq ou six parmi les meilleures ; l'étude expérimentale de ces réactions fera l'objet de la deuxième partie de cet exposé.

Les deux qualités fondamentales d'une réaction analytique : la spécificité et la sensibilité nous guideront dans ce choix.

Nous avons vu, au cours de l'étude bibliographique, qu'aucune des réactions publiées ne possédait entièrement cette première qualité ; à défaut, nous nous contenterons de retenir celles qui sont sélectives, et, ne perdant pas de vue qu'il s'agit de microanalyse, nous exigerons qu'elles soient d'une grande sensibilité.

Nous bornant à ces deux facteurs, nous éliminerons tout d'abord les réactifs suivants :

a) *Parce qu'ils ne sont pas suffisamment sensibles :*

— Acide nitrophénylarsinique.

— Nitrate mercurique et nitrate d'argent.

- Résorcine.
- α dinitro-diphénylamine sulfoxyde.

b) *Parce qu'ils ne sont pas assez spécifiques :*

- Ferricyanure de potassium et chlorure ferrique.
- Chlorure d'or.
- Molybdate de sodium.
- Phosphomolybdate d'ammonium.
- Benzylpyridine.
- Acide oxalique.
- Iodure de potassium en présence d'acide sulfurique.
- Chlorures, ou iodures alcalins.
- Hexaméthylène tétramine avec ou sans iodure.
- Thionalide.
- Dithiocarbamate.
- Thiodiphénylcarbazine.
- Hydroxyquinoléine.
- Quinoléine.
- Coloration de la flamme.

c) *Parce qu'ils sont, à la fois, peu spécifiques et peu sensibles :*

- Cœruléine.
- Jaune de naphтол.

A côté des trois réactions de réductions finalement retenues comme les plus satisfaisantes, nous avons tout d'abord songé à conserver aussi celle qui fait usage du Vert diazine, mais nous avons pensé qu'il n'y avait pas lieu de soumettre à l'expérimentation plus de trois réactions du même type fondées sur le pouvoir réducteur de l'ion stanneux. Nous expérimenterons par conséquent :

1. — Chlorure mercurique en présence d'aniline.

Cette réaction sensible, réputée spécifique, s'applique ainsi que les deux suivantes, uniquement à l'ion stanneux.

2. — Diméthylglyoxime et chlorure ferrique.

Bien qu'étant une réaction indirecte, en apparence un peu compliquée, elle offre l'avantage d'être sensible et nette en ne faisant appel qu'à des réactifs couramment employés dans les laboratoires.

3. — Cacothéline.

Cette réaction sensible (C. L. = 1 : 1.000.000) et très sélective mérite d'être retenue.

Nous étudierons, en outre, deux autres réactions ; l'une forme des complexes de nature organique, l'autre des complexes de nature minérale.

4. — Dithiol (toluène-1 dithiol-3,4).

Ce réactif, très sensible (C. L. = 1 : 8.000.000), permet de détecter aussi bien l'ion stannique que l'ion stanneux et se prête à un dosage colorimétrique. Son coût élevé ne doit pas intervenir en raison des quantités très minimes de produit nécessitées.

5. — Acide iodhydrique stabilisé par l'acide hypophosphoreux.

Moins sensible que les précédents, ce réactif intéresse exclusivement l'ion stannique dont il permet la caractérisation même à l'état d'oxyde insoluble.

L'étude expérimentale de ces réactions nous permettra d'éclaircir les points non étudiés, ou controversés, et de faire, à la suite d'une nouvelle discrimination, un choix définitif.

* * *

Afin d'avoir une vue d'ensemble, nous avons résumé, dans les tableaux A et B, les principales caractéristiques des stilli-réactions de l'étain étudiées au cours de l'examen bibliographique.

Type	Réactifs	Valence Sn	Milieu	Propriétés et constitution du composé formé	
Formation de : Sels doubles et sels complexes	Sels simples peu solubles	Acide nitrophénylarsinique	IV	acide	Précipité floconneux blanc
		Solution à 10 % IK puis action de SO ₄ H ₂ d = 1,8	II IV	acide	Précipités cristallins jaunes solubles dans ClH, décomposés par l'éther
		Acide oxalique	II	neutre	Cristaux typiques en H
	minéraux	Chlorure ou iodure de Rb ou de Cs...	IV	acide	Précipités cristallins
		ClNa	II et IV	acide	Cristaux en étoile à 6 branches
		IH à 50 % stabilisé par 2 % PO ₂ H ₃	IV	(acide)	I ₃ Sn (rouge) formé réagit sur excès IH → (I ₆ Sn)H ₂ (rouge)
	organiques	Hexaméthylène tétramine	IV	acide	Précipité cristallin incolore ou jaune en présence IK, insoluble dans ClH
		Thionalide	II	ClH ou ac. tartrique ou CNH	Complexe interne blanc non soluble, stable à chaud
		Dithiol C ₆ H ₄ $\begin{cases} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{SH} & (3) \\ \text{SH} & (4) \end{cases}$	II IV	acidité forte	Probablement (CH ₃ C ₆ H ₃) $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ Sn $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ (C ₆ H ₃ (H ₃)) Na ₂ précipité rouge
		Dithiocarbamate (action de l'ammoniaque ou de l'aniline sur CS ₂)	II	neutre	Précipité rouge orangé
		Thiodiphénylcarbazine	II	acide	Précipité rose orangé
		« Supérol » C ₉ H ₇ N $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}_4\text{K} \end{smallmatrix}$	II VI	acide	Pellicule jaune non cristalline insoluble dans ClH et NO ₃ H
	Action catalytique de l'étain	Résorcine (milieu ammoniacal)	IV	NH ₄ OH	Formation d'une matière colorante bleue en quelques instants
	Coloration de la flamme	Zinc + ClH + bâton de magnésie	II IV	ClH	Mécanisme inconnu.

A

Technique	Auteur	Sensibilité	Spécificité	Particularités et dosage
Tube à essais	Tougarinoff, 1936	P. L. = 50 γ	Cd et ?	
Tube à essais	Mazuir, 1920	P. L. = 0,1 γ	As = préc. insol. ClH Sb = préc. rouge Bi, Pb, Hg, Fe	
Microscope apr. évaporation partielle	Behrens et Kley, 1921	P. L. = 1 γ C. L. = 1 : 10.000	AsO ₄ H ₃ gêne la réaction	L'emploi d'oxalate de potassium rend la réaction plus sensible
Microscope	Ducloux, 1924 Korenman	P. L. = 0,2 γ (Behrens)	Ag, Pb, Hg, Sb... As (sol. concentrée)	
Microscope	Orthodesca et Ressay, 1923	P. L. = 80 γ	Sb → cristaux ≠	
Tube à essais	Calley et Burford, 1936	P. L. = 100 γ	Les oxydants libèrent de l'iode qui masque la réaction	La réaction permet de caractériser Sn dans la cassitérite
Papier filtre Tube à essais Microscope	Vivarrio et Wagenaer, 1917	P. L. = 4 γ (papier) C. L. = 1 : 24.000	Nombreux ions Sb, Bi, Ag, Hg	L'emploi de IK rend la réaction dix fois plus sensible
Tube à essais	Berg et Røbling, 1935	P. L. = 0,008 γ C. L. = 1 : 12.500.000	Nombreux ions du groupe III. Les oxydants gênent	Sert plutôt à isoler les métaux à sulfures insol. qu'à les caractériser
Tube à essais Plaquette de porcelaine	Mills et Clark, 1936	C. L. = 1 : 3.000.000	Bi - rouge; Cu, Ni, Co (noir)	Dosage colorimétrique
Tube à essais	Parri, 1924		Pb, Bi (rouge) Cu, Ni, Co, Fe...	As et Sb ne donnent qu'un léger précipité blanc en milieu acétique
Tube à essais	Parri, 1924		As, Pb, Sb, Bi Cu, Hg, Cd...	
Papier filtre	Schoorl, 1919		As, Sb, Ag, Hg, Pb, Cu, Fe ⁺⁺ ...	
Tube à essais	Ligor Bey, 1930	P. L. = 150 γ C. L. = 1 : 33.000	Pb, Cu Zn, Cd	
Flamme réductrice	Schomatœla, 1901	P. L. = 0,25 γ C. L. = 1 : 1.600.000	Beaucoup d'ions colorent la flamme et gênent l'identification de l'étain	

Type	Réactif	Valence Sn	Milieu	Propriétés et constitution du composé formé
Action de réduction sur	Réactifs minéraux			
		II	ClH	$[(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Fe}]_4$ précipité bleu de Prusse
		II	ClH ou neutre	Réduction de l'or coloration $\left\{ \begin{array}{l} \text{rouge (pH < 7)} \\ \text{violet (pH \# 7)} \end{array} \right.$
		II	acide	Formation de bleu de molybdène soluble dans alcool amylique
		II	acide	Formation de bleu de molybdène soluble dans alcool amylique
		II	acide	Réaction catalysée par Ag $\rightarrow \text{Hg} + \text{Ag}$ métallique précipité noir
		II	acide puis alcalin	Complexe rouge avec Cl_2Fe . Les hydroxydes ne précipitent pas en présence d'ac. tartrique
		II	alcalin	Réduction en Hg métallique noir
	Réactifs organiques	II	ClH	Passé du bleu vert au rouge
		II	fortement ClH	Fluorescence jaune vert
		II	ClH	Coloration améthyste qui pâlit au contact de l'air
		II	ClH	Passé au rouge
		II	alcalin	Passé au rouge vif
		II	acide	Donne par réduction et en présence de Cl_2Fe du violet de Lauth

B

Technique	Auteur	Sensibilité	Spécificité	Particularités et dosage
Papier filtre Plaqué porcelaine	Frésenius, 1919		Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	
Papier filtre	Gutzeit, 1929	P. L. = 0,007 γ C. L. = 1 : 36.000	Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	
Papier filtre Tube à essais	Zengélis, 1901	P. L. = 1 γ C. L. = 1 : 1.000.000	Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	
Papier filtre	Feigl et Neuber, 1923	P. L. = 0,018 γ C. L. = 1 : 1.670.000	Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	Sb ^{III} ne donne pas la réaction avec les phosphomolybdates insolubles
Tube à essais Papier filtre	Tananaeff, 1936	P. L. = 500 γ C. L. = 1 : 4.000	?	La réaction n'est pas assez sensible, pour être recommandée
Plaqué de porcelaine Tube à essais	Feigl, 1919	P. L. = 0,1 γ C. L. = 1 : 36.000	Certains réducteurs donnent la réaction. Exclure : Co, Ni, Fe ^{II}	Dosage colorimétrique
Papier filtre	Tananaeff, 1924	P. L. = 0,30 γ C. L. = 1 : 83.000	Spécifique en présence d'aniline comme base	
Tube à essais	Eegriwe, 1928	P. L. = 4 γ C. L. = 1 : 25.000	Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	
Tube à essais	Eegriwe, 1928	P. L. = 20 γ C. L. = 1 : 5.000	Beaucoup de réducteurs donnent la réaction	
Plaqué de porcelaine Tube à essais Papier filtre	Dryer, 1883	P. L. = 0,12 γ C. L. = 1 : 1.000.000	Certains réducteurs donnent la réaction. Exclure certains ions colorés	
Papier filtre	Freytag, 1934	P. L. = 1,3 γ C. L. = 1 : 7600	SO ₂ et certains réducteurs donnent la réaction	
Tube à essais	Tenney et Long, 1936	C. L. = 1 : 2.000	?	Toute une série de colorants du même type a été opposée comme réactifs
Tube à essais	Buchanan, 1909	P. L. = 60 γ C. L. = 1 : 75.000	?	Dosage colorimétrique

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Des stilliréactions les plus satisfaisantes de l'étain : étude expérimentale.

Dans l'exposé de chacune des réactions, nous avons adopté le plan suivant :

1. Nature et principe de la réaction.
2. Réactif (propriétés, formule, préparation, conservation).
3. Technique à suivre pour effectuer la réaction.
4. Détermination de la sensibilité.
5. Etude de la spécificité.
6. Possibilité d'application à l'analyse quantitative, le cas échéant.

Certains points ont été confirmés, d'autres complétés, d'autres enfin entièrement établis.

Pour effectuer ces diverses déterminations, nous avons utilisé le matériel préconisé par les promoteurs de la stilli-analyse et que R. DELABY et J. A. GAUTIER (19) ont décrit dans leur ouvrage.

Pour amener les solutions à des dilutions convenables, nous avons employé un compte-goutte normal qui laissait écouler des gouttes pesant sensiblement 0,05 g.

Les réactions sur papier absorbant ont été réalisées sur filtres Durieux n° 124 qui sont épais et conviennent mieux que les filtres minces.

Enfin, nous nous sommes servi, comme indicateur de pH, de papier universel « Prolabo » donnant, par unités, les différents pH compris entre 1 et 10 avec une approximation suffisante pour les mesures que nous avons eues à effectuer.

Les échantillons qui furent employés pour étudier l'action des réactifs choisis sur les différents ions étaient d'une grande pureté. C'est ainsi que nous avons préparé à partir du chlorure stanneux Prolabo R. P. Cl_2Sn , $2\text{H}_2\text{O}$:

- a) du bioxyde d'étain (dilué dans une poudre inerte) ;
- b) une solution mère d'ion stannique ;
- c) une solution mère d'ion stanneux, titrées de telle sorte qu'une goutte normale corresponde respectivement, pour chacune des solutions, à 1 mg. d'étain tétravalent et à 10 : d'étain divalent. Des dilutions progressives au moyen du compte-goutte normal nous ont permis de déterminer aisément les concentrations et les perceptibilités limites pour chacun des réactifs.

Pour empêcher l'hydrolyse des sels d'étain, nous avons ajouté la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire. Les solutions mères étaient approximativement 2 N et 0,5 N.

L'analyse pondérale à l'état de bioxyde d'étain, selon la technique indiquée par TREADWELL (86), du chlorure stanneux R. P., employée pour préparer les différents échantillons d'étain, a révélé un produit très pur, soit 99,9 % de Sn.

Le chlorure stanneux, très oxydable en solution, se transforme, par simple conservation à l'air, en sel stannique ; pour éviter cette oxydation, les solutions stanneuses sont ordinairement conservées en présence d'étain métallique ; il s'ensuit une augmentation de concentration des solutions en étain.

L'emploi de ce procédé aurait risqué de fausser les déterminations que nous devons effectuer, c'est pourquoi il nous a paru préférable de nous borner à renouveler très fréquem-

ment les solutions stanneuses. Celles-ci étaient obtenues aisément en faisant dissoudre dans de l'eau distillée et bouillie, acidulée par de l'acide chlorhydrique, la quantité calculée de chlorure stanneux Prolabo R. P. Cl_2Sn , $2\text{H}_2\text{O}$ de façon qu'une goutte de la solution représente exactement 10 γ d'étain, soit pour 100 cm^3 :

$$\frac{225,6 \times 99,2 \times 20}{118,7 \times 100} = 37,96 \text{ mg.}$$

Pour obtenir la solution mère stannique, nous avons opéré de la façon suivante :

Après avoir oxydé une certaine quantité de chlorure stanneux R. P., en solution dans l'acide chlorhydrique dilué, par de l'eau de brome jusqu'à cessation de décoloration, nous avons précipité l'étain ^{iv} par l'hydrogène sulfuré.

Après lavage abondant à l'eau, le sulfure stannique fut dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et l'hydrogène sulfuré chassé par ébullition. Par dilution, la solution obtenue a été ensuite amenée à une concentration telle qu'une goutte issue du compte-goutte normal représente exactement 1 mg. Pour atteindre ce résultat, nous avons effectué plusieurs dosages pondéraux en opérant chaque fois sur un nombre déterminé de gouttes.

La poudre d'oxyde stannique a été préparée aussi à partir du chlorure stanneux Probalo R. P. Après oxydation par l'eau de brome comme précédemment, nous avons précipité l'hydroxyde stannique par l'ammoniaque, en présence de nitrate d'ammonium. Le précipité fut recueilli, lavé abondamment, puis séché et calciné. Nous avons effectué la dilution au moyen de quartz pulvérisé, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique, puis rincé à l'eau et finalement séché.

1 g. de cette poudre contenait exactement 0,0126 g. de O_2Sn correspondant à 0,01 g. d'étain.

Pour étudier l'action des autres ions sur les réactifs, nous avons utilisé des solutions, généralement 0,1M ; celles-ci furent diluées selon les besoins.

Les sels employés étaient le plus souvent :

pour les anions : les sels de sodium et de potassium ;

pour les cations : les chlorures et les nitrates, plus rarement les sulfates, exceptionnellement les acétates.

1. — RÉACTION A L'ACIDE IODHYDRIQUE

Cette réaction est due à la formation d'un complexe rouge, probablement l'acide iodostannique.

Réactif. — Le recueil publié en 1936 par la Commission internationale de Chimie (88) indique :

Acide iodhydrique 1 à 2 % dans l'acide hypophosphoreux à 50 %.

Il faut lire à l'inverse :

Acide iodhydrique à 50 % stabilisé par 1 à 2 % d'acide hypophosphoreux.

Nous avons employé l'acide iodhydrique de qualité courante à 57 % (densité 1,7) provenant des Usines chimiques Rhône Poulenc.

L'acide iodhydrique qui est livré dans le commerce est toujours plus ou moins coloré en brun rouge par de l'iode libre qu'on élimine facilement sous forme d'iodure mercurieux par agitation avec du mercure. L'emploi d'acide hypophosphoreux a pour but d'empêcher une nouvelle libération d'iode. La proportion de 1 à 2 % de cet acide à 35 % (19°Bé) pour stabiliser l'acide iodhydrique est suffisante ; une quantité plus forte nuirait à la réaction ; en particulier, la coloration caractéristique observée à froid avec le chlorure stannique disparaît par chauffage, au lieu de s'intensifier.

Le réactif ainsi préparé se conserve quelques jours ; il est inutilisable lorsque de l'iode libéré le colore à nouveau en rouge.

Technique. — La réaction est effectuée en présence d'acide iodhydrique en excès :

Dans un petit tube à essais contenant une trace de l'échantillon stannique, ajouter 0,5 cm³ de réactif. Attendre quelques instants que la coloration se soit développée ; si la quantité d'étain est très faible, porter le tube à essais au bain-marie bouillant pendant une à deux minutes.

En présence d'étain^{iv}, on observe une coloration rouge, accompagnée d'une précipitation, si la quantité d'ion stannique est suffisante.

La réaction s'applique exclusivement à l'ion stannique ; l'étain divalent donne lieu à une précipitation, mais la coloration rouge ne se manifeste pas.

Sensibilité. — La réaction est encore nette avec 25 γ d'étain^{iv} en solution ; par léger chauffage, elle permet de caractériser des quantités d'oxyde stannique supérieures à 50 γ.

Les mêmes essais furent répétés en absence d'acide hypophosphoreux avec de l'acide iodhydrique privé d'iode libre exemporanément par le mercure ; les résultats concordaient avec les précédents, quant à la sensibilité, mais rapidement la libération d'iode au sein du liquide rendait impossible l'appréciation de la coloration rouge produite par l'étain^{iv}.

Rappelons que BURFORD et CALLEY (14) ont indiqué la possibilité de déceler par l'emploi de ce réactif 100 γ d'étain à l'état d'oxyde stannique en présence de 100 mg. de substances étrangères insolubles. Nous avons abouti aux mêmes résultats.

Spécificité. — Un grand nombre de cations donnent des précipités d'iodures colorés : Ag, Pb, As, Sb, Au, Pt, Hg, Ti, Bi... De plus, tous les oxydants Cu²⁺, Fe³⁺, Vd, CrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, entraînent une libération immédiate d'iode.

Avec 0,5 cm³ de réactif, on peut caractériser 25 γ d'étain^{iv} en présence de 500 γ de Sbⁱⁱⁱ ou de 100 γ de Sb^v ; mais la caractérisation de cette même quantité d'étain n'est pas pos-

sible en présence de 100 γ d'arsenic à l'état d'arséniate ou d'arsénite alcalin ou de 10 γ de platine ; ce dernier donne, en effet, avec l'acide iodhydrique, une coloration rouge qui prête à confusion avec celle obtenue avec l'étain dans les mêmes conditions. L'action de l'acide iodhydrique sur les différents ions est résumée dans les tableaux C et D (voir plus loin).

Mécanisme probable de la réaction. — En présence de 0,5 cm³ d'acide iodhydrique incolore, nous avons établi qu'il fallait au moins 25 γ d'étain^{iv} pour observer la coloration caractéristique ; à partir de 100 γ, on observe à la fois la coloration et un précipité, celui-ci se dissout par chauffage ; à partir de 150 γ, on ne peut plus dissoudre intégralement le précipité produit.

D'après ces constatations, il y a tout lieu de penser qu'en présence de 0,5 cm³ d'acide iodhydrique, 25 γ d'étain^{iv} forment de l'iodure stannique et que celui-ci, soluble dans un excès d'acide iodhydrique, passe à l'état de complexe coloré rouge, probablement d'acide iodostannique, selon les équations :



Les deux expériences suivantes montrent que la coloration rouge qui prend naissance dans le réactif en présence de composés stanniques n'est pas due à une libération d'iode.

En recherchant au moyen d'empois d'amidon, l'iode libéré au cours de la réaction entre l'acide iodhydrique et un sel stannique, on n'observe qu'une légère coloration indiquant la présence de traces d'iode libre, comme il en existe toujours dans l'acide iodhydrique concentré, même lorsque celui-ci est stabilisé et incolore. La coloration produite avec l'empois d'amidon dans ces conditions est tout à fait incompatible avec celle qui prend naissance lorsqu'on fait agir une solution iodée présentant une intensité de coloration égale à celle du complexe rouge formé.

Des essais d'extractions au chloroforme confirment cette interprétation. Quand on traite le produit de la réaction par du chloroforme, celui-ci n'est pas coloré en violet, mais en jaune pâle.

On observe une coloration rouge et un précipité en faisant agir 10 cm³ d'acide iodhydrique sur quelques milligrammes d'étain ^{iv} ; si l'on ajoute du chloroforme, le précipité disparaît et la coloration s'atténue ; un nouvel épuisement au chloroforme fait complètement disparaître la coloration rouge caractéristique. Les solutions chloroformiques évaporées abandonnent des cristaux jaune orangé d'iodure stannique fusible à 146° (bloc Maquenne) et qui, au contact de l'eau, s'hydrolysent rapidement pour donner un sel basique jaune serin. Il suffit de mettre les cristaux d'iodure stannique obtenus par évaporation du chloroforme en contact avec de l'acide iodhydrique pour qu'aussitôt, au sein de celui-ci, se développe à nouveau une coloration rouge.

Nous avons déterminé par ailleurs la limite de solubilité, à 17°, de l'iodure stannique dans l'acide iodhydrique de densité 1,7 :

Il a fallu 13,5 cm³ d'acide pour dissoudre 13,23 mg. d'iodure stannique, ce qui correspond, pour 0,5 cm³ d'acide, à 93 γ d'étain.

On conçoit, par conséquent, qu'en présence de quantités d'étain supérieures à 100 γ dans 0,5 cm³ d'acide iodhydrique, on observe un précipité soluble à chaud parce que l'iodure stannique est un peu plus soluble dans l'acide iodhydrique à chaud qu'à froid ; toutefois la solubilité à chaud reste faible et n'atteint pas la proportion de 150 γ pour 0,5 cm³.

Le complexe rouge qui prend naissance n'a pas pu être isolé : très instable, il est hydrolysé aussitôt par addition d'eau ; les solvants organiques le détruisent également en enlevant l'iodure stannique ; il ressort, d'après la solubilité de l'iodure stannique dans l'acide iodhydrique, que la quantité d'acide iodstannique formée est toujours très faible.

Les conditions de sa formation laissent prévoir, par ana-

logie avec d'autres ions, que le corps formé est bien un complexe du type $[I_6 Sn] H_2$. En effet, l'iodure d'argent est soluble en présence d'un grand excès d'acide iodhydrique pour former l'acide iodoargentique $[I_4 Ag_3] H$ dont SAINTE-CLAIRE-DEVILLE reconnaissait l'existence dès 1856 (75) ; l'iodure de plomb est soluble dans l'acide iodhydrique, ainsi que l'iodure mercurique, pour former respectivement les complexes $[I_4 Pb] H_2$ et $[I_4 Hg] H_2$; le bismuth donne, dans les mêmes conditions, de l'acide iodobismuthique rouge orangé. L'iodure stanneux, comme l'indique YOUNG (91), est assez soluble dans l'acide iodhydrique concentré, davantage à chaud qu'à froid, en donnant naissance à un complexe, l'acide iodostanneux, qui abandonne, à basse température, des aiguilles jaunes répondant à la formule $I_2 Sn, 2IH$ ou $[I_4 Sn] H_2$. Nous avons essayé, en vain, d'isoler l'acide iodostannique à basse température, selon la technique employée par YOUNG pour préparer l'acide iodostanneux.

Conclusions. — La coloration rouge acajou produite au cours de cette réaction n'est pas due à une libération d'iode sous l'influence de Sn^{IV} agissant comme oxydant ; elle résulte de la formation vraisemblable d'une complexe peu stable : l'acide iodostannique, qui n'a pu être isolé.

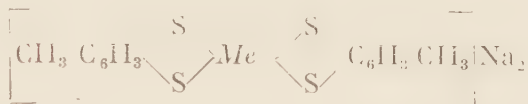
Par suite des perturbations apportées par beaucoup d'ions, en particulier ceux du groupe II, cette réaction qui, de plus, est relativement peu sensible pour répondre aux exigences de la stillianalyse, perd beaucoup de son intérêt. Elle garde néanmoins son utilité pour identifier rapidement les composés difficilement solubles sans avoir recours à une fusion alcaline.

Les recherches faites, en 1936, par BURFORD et CALEY portaient, en effet, sur des échantillons insolubles ; c'est pour caractériser des corps tels que la cassitérite, l'oxyde stannique calciné, des sulfates insolubles... qu'elle a été proposée et qu'elle conserve sa valeur.

2. — RÉACTION DU DITHIOL

La réaction est fondée sur la formation d'un complexe coloré avec l'étain, stable et très peu soluble en milieu acide.

Ainsi que le laissent prévoir les analyses effectuées par MILLS et CLARK (65) sur les produits résultant de l'action du dithiol sur différents métaux lourds, les complexes formés sont du type :



Le réactif. — Sous le nom de « *dithiol* » ont été désignés des mercaptans, le chloro-1 dithio-3, 4 benzène et plus particulièrement le méthyl-1 dithio-3, 4 benzène qui a été mis sous cette dénomination dans le commerce ces dernières années par the British Drug House.

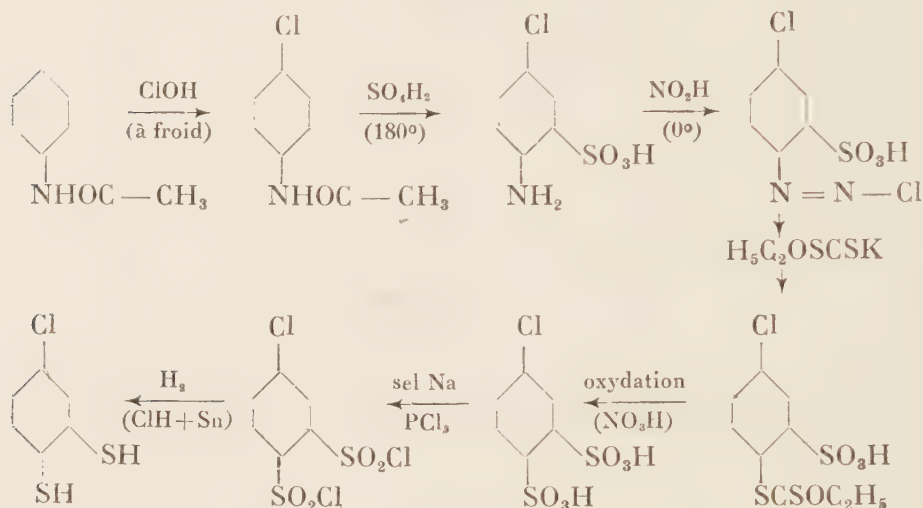
Le coût relativement élevé du produit ne doit pas être une objection à son emploi, en raison des quantités très minimes nécessitées pour la préparation du réactif.

N'ayant pu nous procurer ce produit, par suite des circonstances actuelles, nous en avons refait la synthèse. La préparation du chloro-1 dithio-3,4 benzène et du méthyl-1 dithio-3,4 benzène, selon la technique indiquée par MILLS et CLARK, a été rappelée ici ; nous y avons ajouté quelques indications complémentaires.

Principe. — On prépare un acide disulfonique du benzène portant deux SO_3H en positions voisines ; l'acide est transformé ensuite en disulfochlorure et la réduction de celui-ci conduit au dithiol correspondant.

La disulfonation directe du benzène par l'acide sulfurique entraîne la fixation de deux fonctions SO_3H en positions méta, l'une par rapport à l'autre. Pour fixer deux SO_3H en positions voisines, il faut avoir recours à des méthodes indirectes. En

sulfonant la *para*-chloracétanilide, on fixe une fonction SO_3H en position 3 par rapport au chlore ; la réaction de Leuckart permet ensuite de fixer par diazotation un groupe xanthate dont l'oxydation introduit une seconde fonction SO_3H dans la molécule en position 4 par rapport au chlore.



Préparation du chloro-1 dithio-3,4 benzène.

Le point de départ de cette synthèse est l'acétanilide que l'on chlore en *para* :

Dissoudre 100 g. d'acétanilide par chauffage modéré dans un mélange de 200 g. d'alcool et 200 g. d'eau. Verser, peu à peu, dans la solution portée à 50°, deux litres d'une solution froide de chlorure de chaux titrant 10° chlorométriques, en agitant constamment. La *para*-chloroacétanilide précipite vers la fin de l'opération. Recueillie par filtration, lavée à l'eau et essorée, elle est mise à cristalliser dans le minimum d'alcool à 90° nécessaire pour la dissoudre.

Nous avons obtenu de belles aiguilles incolores dont le point de fusion instantané était de 180°.

Poids de <i>para</i> -chloro-acétanilide	{	obtenu	(Rendement : 49,2 %)
		(cristallisé) = 61,5 g.	
		Théorique = 125 g.	

Préparation de l'acide para-chloraniline sulfonique. — Nous avons employé la méthode indiquée par MILLS et CLARK : 124 g. d'acétanilide parachloré sont mis en contact avec 71,5 g. d'acide sulfurique à 66° Baumé. Chauffer doucement le mélange, en remuant constamment la masse. La pâte, d'abord épaisse, se fluidifie vers 70° ; à partir de 110°, l'acide acétique s'élimine et à 190° la masse se solidifie brusquement ; maintenir une heure à 180°. L'acide monosulfonique est épuisé à l'eau bouillante et décoloré avec du charbon Norit. Après filtration, concentration par évaporation et refroidissement, nous avons recueilli l'acide cristallisé à peine coloré en mauve. Ce corps se décompose sans fondre au-dessus de 250°.

Poids d'acide mono-	{	obtenu = 50,8 g.	(Rendement = 68 %)
sulfonique		théorique = 74,8 g.	

A partir de 52 g. d'acétanilide parachloré MILLS et CLARK ont obtenu 43 à 45 g. d'acide monosulfonique (Rendement moyen : 69 %).

Préparation de l'acide benzène chloro-1 disulfonique-3,4. — MILLS et CLARK recommandent d'effectuer la diazotation par petits lots de 70 à 90 g. d'acide *para*-chloraniline sulfonique ; le volume final de la liqueur diazoïque atteint environ 3 litres pour 100 g. d'acide monosulfonique ; d'autre part, le xanthate de diazonium est un corps explosif qu'il est préférable de manier par petites quantités à la fois (8).

100 g. d'acide *para*-chloraniline sulfonique sont dissous dans 1.000 cm³ d'eau en présence de 20 g. de soude. Ajouter à la solution 1.500 g. de glace pilée, puis 250 cm³ d'acide chlorhydrique au quart : l'acide monosulfonique précipite, finement divisé, en formant une sorte de gelée.

Verser dans la masse, en agitant, une solution de 36 g. de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau. Agiter fréquemment ; au bout d'une demi-heure, la liqueur diazoïque main-

tenue à 0° est neutralisée par une solution concentrée de bicarbonate de sodium versée peu à peu pour éviter une trop forte effervescence.

A la solution neutralisée, ajouter 120 g. de xanthate de potassium dissous dans 150 g. d'eau environ : le xanthate de diazonium précipite, ou, très souvent, reste en sursaturation. Il est ensuite décomposé dans une capsule au bain-marie bouillant ; l'azote s'élimine et tout entre en solution, à part quelques impuretés qu'on élimine par filtration.

La solution est concentrée d'abord dans le vide ; l'évaporation est poursuivie au bain-marie lorsque la concentration des sels gêne l'ébullition.

Le xanthate brut est extrait ensuite par l'alcool bouillant ; l'extraction est répétée jusqu'à ce que les sels qui demeurent insolubles soient blancs. L'alcool est ensuite distillé dans le vide et récupéré en vue d'opérations analogues ; les dernières portions sont chassées au bain-marie.

Le résidu, masse visqueuse de couleur acajou, est oxydé par l'acide nitrique (employer 260 cm³ d'acide $d = 1,4$ pour 100 g. d'acide parachloraniline sulfonique). L'oxydation peut être effectuée sur plusieurs lots diazotés séparément.

L'acide nitrique doit être ajouté lentement, surtout au début ; la réaction, parfois longue à se manifester, peut être amorcée par un léger chauffage, mais il est prudent de la modérer aussitôt en plongeant le récipient où elle s'effectue dans un vase rempli d'eau froide. Au cours de l'oxydation, la masse s'échauffe et laisse échapper d'abondantes vapeurs nitreuses. A la fin de l'opération, la solution contient : de l'acide nitrique en excès, de l'acide sulfurique, et de l'acide chloro-1 benzène disulfonique-3,4 brut.

Pour éliminer l'excès d'acide nitrique, ajouter de l'eau à la solution et distiller dans le vide l'acide nitrique ; celui-ci s'élimine peu à peu. Répéter l'opération cinq ou six fois, jusqu'à ce que le distillat soit neutre au tournesol. Quand ce résultat est atteint, diluer le résidu contenu dans le ballon avec son volume d'eau et ajouter une solution chaude de

chlorure de baryum (240 g. de chlorure de baryum pour 100 g. d'acide monosulfonique).

Le disulfonate de baryum est séparé du sulfate de baryum par épuisements à l'eau bouillante ; par refroidissement et concentration, on obtient des paillettes à peu près incolores de chloro-1 benzène disulfonate-3,4 de baryum.

Peser le disulfonate de baryum obtenu ; par double décomposition à l'ébullition, avec un poids équivalent de sulfate de sodium mis en solution, on obtient le disulfonate correspondant, très soluble dans l'eau.

Filtrer pour séparer le sulfate de baryum ; le filtrat évaporé abandonne le chloro-1 benzène disulfonate-3,4 de sodium à peine coloré en jaune.

Quantité de sel de so-	{	obtenu = 60,5 g.	(disulfonate Na + SO ₄ Na ₂)
dium		théorique = 77,5 g.	

MILLS et CLARK ne mentionnent pas le rendement qu'ils ont obtenu en sel de sodium. Le chlorobenzène disulfonate de sodium que nous avons pesé était très probablement souillé par du sulfate de sodium ajouté en excès. Ceci explique le mauvais rendement en disulfochlorure que nous avons obtenu au cours de l'opération suivante.

Le sel de sodium obtenu (60,5 g.) est trituré avec du pentachlorure de phosphore (89 g.). Au mélange, introduit dans un ballon, ajouter 40 cm³ d'oxychlorure de phosphore. Maintenir le ballon muni d'un réfrigérant ascendant trois heures au bain d'huile à 140°, distiller ensuite la plus grande partie de l'oxychlorure de phosphore et porter dans un mortier la masse encore chaude qui reste dans le ballon. Celle-ci est triturée avec de la glace pilée ; l'oxychlorure de phosphore qui n'a pas distillé s'élimine avec échauffement. Le chloro-1 benzène disulfochlorure-3,4 brut est lavé avec de l'eau par décantation, puis sur un entonnoir de Buchner, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient presque neutres au tournesol.

Après dessiccation dans le vide en présence de chaux et d'acide sulfurique, le chlorure d'acide est dissous dans un petit

volume de benzène ; la solution est filtrée pour éliminer les impuretés ; par évaporation, on obtient des cristaux assez volumineux souillés par une matière visqueuse brune qu'on peut éliminer en faisant recristalliser le chlorure d'acide dans un grand volume de ligroïne bouillant entre 110 et 120°.

Les cristaux sont essorés, séchés, d'abord à l'air, puis dans un dessiccateur garni d'anhydride phosphorique.

Quantité de disulfochlorure.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{obtenu} = 24,3 \text{ g.} \\ \text{théorique} = 59,3 \text{ g.} \end{array} \right.$	(Rendement = 41 %)

Préparation du chloro-1 dithio-3,4 benzène.

Le chlorure d'acide est mis dans un vase d'Erlenmeyer en présence de 75 g. d'étain en grenaille et de 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Porter progressivement le liquide à l'ébullition qui est maintenue quelques minutes jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques fragments d'étain.

Placer le vase d'Erlenmeyer dans un récipient rempli d'eau glacée en agitant fréquemment jusqu'à ce que la température du contenu se soit abaissée à 70° environ.

Ajouter un volume égal d'eau et verser le mélange dans une ampoule à décantation. Epuiser le liquide par 60 cm³ de benzène. La solution benzénique est séparée par décantation et les eaux mères sont épuisées à nouveau par 10 cm³ de benzène.

Réunir et filtrer les solutions benzéniques ; par distillation éliminer le solvant qui est récupéré pour des opérations ultérieures. L'huile qui reste est distillée à 175° à la pression de 40 mm. de mercure en donnant un liquide qui cristallise ; les cristaux incolores que nous avons recueillis fondaient à 30°5 (tube) au lieu de 31° indiqué par MILLS et CLARK.

Quantité de chloro-1, dithio-3,4 benzène	$\left\{ \begin{array}{l} \text{obtenu} = 4,15 \text{ g.} \\ \text{théorique} = 13,79 \text{ g.} \end{array} \right.$	(Rendement = 30 %)

MILLS et CLARK ont obtenu des rendements variant de 26 à 42 %.

Au cours de la réduction par l'étain, le dithiol forme le complexe rouge qui apparaît sur les parois du récipient ; l'emploi d'acide chlorhydrique concentré à la température de l'ébullition limite la formation de ce complexe qui nuit au rendement de l'opération.

PRÉPARATION DU MÉTHYL-1 DITHIO-3,4 BENZÈNE.

Selon une technique identique dont nous n'indiquerons que l'essentiel, nous avons préparé le méthyl-1 dithio-3,4 benzène.

Le point de départ est la *para*-acétotoluidine.

La sulfonation est effectuée, comme précédemment, mais le produit se prend brusquement en masse à une température plus élevée, voisine de 210°. L'acide brut est épuisé par l'eau bouillante et décoloré au noir Norit, il cristallise en lamelles légèrement orangées. Le rendement est de l'ordre de 70 %.

On diazote l'acide amino monosulfonique ainsi obtenu et on forme le xanthate. Après oxydation nitrique, l'acide disulfonique qui s'est formé est isolé à l'état de sel de baryum insoluble. Par double décomposition, avec du sulfate de sodium, on obtient le disulfonate alcalin correspondant; celui-ci, traité par le pentachlorure de phosphore, conduit à la formation de disulfochlorure qu'on fait cristalliser dans le benzène, puis dans la ligroïne.

Le sel de sodium de l'acide disulfonique que nous avons obtenu avec un rendement de l'ordre de 52 % à partir de l'acide paraméthylaminobenzène sulfonique était souillé de sulfate de sodium. Le rendement en disulfochlorure à partir du sel de sodium était de 56 %. Nous avons retrouvé le point de fusion du disulfochlorure indiqué par MILLS et CLARK : $F = 109^\circ$.

Le disulfochlorure est réduit ensuite par l'étain en milieu chlorhydrique à l'ébullition. Le méthyl-1 dithio-3,4 benzène passe à 170° à la pression de 40 mm. de mercure et cristallise.

Nous avons déterminé son point de fusion en élevant très lentement la température du bain d'huile et retrouvé $F = 35^{\circ}$ indiqué par MILLS et CLARK.

Le rendement en méthyl-1 dithio-3,4 benzène à partir du disulfochlorure est de l'ordre de 60 % ; il est, par conséquent, supérieur à celui du dérivé chloré qui ne dépasse pas 30 %.

Etude qualitative de la réaction.

Le chloro-1 dithio-3,4 benzène et le méthyl-1 dithio-3,4 benzène furent employés tout d'abord en analyse, sous forme de solutions obtenues par dissolution des mercaptans dans la soude diluée. Les réactifs ainsi préparés devaient être conservés dans une atmosphère d'hydrogène par suite de leur grande oxydabilité à l'air qui les mettait, néanmoins, très rapidement hors d'usage. Pour remédier à leur emploi peu pratique et à leur mauvaise conservation, CLARK a proposé d'ajouter un corps réducteur, tel que l'acide thioglycolique, aux solutions de mercaptans.

On emploie le « Dithiol » sous forme de solution préparée de la façon suivante :

Dissoudre 0,05 g. du mercaptan choisi dans 25 cm³ d'eau additionnée de 1 % de lessive de soude à 36° Baumé. Ajouter ensuite 0,10 g. d'acide thioglycolique.

L'acide thioglycolique joue un double rôle par son pouvoir réducteur ; il assure une meilleure conservation du réactif et amène rapidement l'ion stannique à l'état stanneux ; c'est, en effet, avec l'étain^{II} que le dithiol forme le complexe rouge caractéristique. En l'absence d'acide thioglycolique, l'ion stannique est réduit plus ou moins complètement par le mercaptan qui donne, dans ces conditions, une réaction beaucoup moins sensible et plus longue à se manifester.

Le réactif est limpide lorsqu'il vient d'être préparé ; il se colore ensuite légèrement en jaune et doit être rejeté dès qu'un louche blanc apparaît au sein du liquide.

Nous avons constaté que le réactif était instable, même en présence d'acide thioglycolique ; peu à peu sa sensibilité diminue et il est nécessaire de le renouveler fréquemment.

Technique. — La réaction est effectuée en milieu acide (jusqu'à 10 % d'acide chlorhydrique). Elle n'a pas lieu en milieu alcalin et la coloration rouge formée en milieu acide disparaît quand on ajoute de la soude en excès. Une acidité supérieure à 25 % entraîne la destruction du complexe au fur et à mesure de sa formation.

Le réactif est précipité en milieu acide, mais le trouble produit ne gêne pas la caractérisation de l'étain. En présence de cet ion, une coloration rouge se manifeste, plus rapidement à chaud qu'à froid.

MODE OPÉRATOIRE. a) *En tube à essais.* — Ajouter quelques gouttes de réactif à 1 cm³ de solution à examiner acidifiée par l'acide chlorhydrique, contenant l'étain à l'état di- ou tétravalent. On observe aussitôt la formation d'un trouble blanc, puis un précipité rouge apparaît qui se sédimente peu à peu.

Porter le tube à essais une demi-minute dans le bain-marie bouillant pour hâter la formation du complexe rouge et pour accroître la sensibilité de la réaction lorsque la quantité d'étain est très faible.

b) *Sur plaque de porcelaine.* — L'essai ne peut être fait qu'à froid. Déposer successivement dans une cupule blanche une goutte ou deux de la solution à examiner, une d'acide chlorhydrique à 20 %, puis deux de réactif. Le fond blanc de la cupule favorise l'appréciation de la coloration rouge produite en présence d'étain.

c) *Dans une petite capsule.* — L'emploi d'une petite capsule permet d'effectuer la réaction à chaud sur une quantité très restreinte de liqueur à examiner (une ou deux gouttes suffisent).

La coloration rouge qui apparaît sur fond blanc est aussi nette que sur la plaque de porcelaine.

Déposer successivement, dans la capsule, une ou deux gouttes de solution à essayer, une goutte d'acide chlorhydrique et une goutte de réactif. Placer ensuite la capsule sur une toile métallique disposée à 10 cm. au-dessus d'un micro-brûleur. Lorsque la solution est évaporée presque à siccité on peut observer, pour de très faibles quantités d'étain, des zones concentriques colorées en rose.

Sensibilité. — En présence d'acide thioglycolique, la sensibilité de la réaction est indépendante de la valence initiale de l'étain.

Pour effectuer toutes les déterminations, il importe d'attendre le complet développement de la coloration rouge.

Mode opératoire	Chloro-1 dithio-3,4 benzène		Méthyl-1 dithio-3,4 benzène	
	P. L.	C. L.	P. L.	C. L.
Tube à essais	0,5	1 : 2.000.000	0,12	1 : 8.000.000
Plaque de porcelaine .	0,10	1 : 500.000	0,05	1 : 1.100.000
Capsule de porcelaine.	0,02	évaporation presque à siccité	0,02	évaporation presque à siccité

Les chiffres que nous avons trouvés pour les concentrations limites sont très voisins de ceux de CLARK (16) qui, effectuant les déterminations en tube à essais, a indiqué respectivement 5×10^{-7} pour le chloro-1 dithio-3,4 benzène et $1,2 \times 10^{-7}$ pour le méthyl-1 dithio-3,4 benzène ; ces chiffres concordent avec ceux qui figurent dans le guide publié sur l'emploi des réactions à la touche par The British Drug House. La perceptibilité limite n'avait pas été déterminée jusqu'à présent.

Spécificité. — Beaucoup d'ions réagissent avec le dithiol :

Ag, Hg⁺, Pb, Sb, As, Cd, Hg²⁺ — précipités jaunes

Cu, Fe, Ni (et Co, en milieu neutre) = précipités noirs

Vd = coloration verte.

Les molybdates sont réduits en bleu de molybdène. Seul le bismuth, qui donne un précipité dont la teinte est identique à celle de l'hydroxyde ferrique, risque, lorsqu'il s'agit seulement de traces, de prêter à confusion avec le précipité rouge obtenu avec l'étain.

L'argent et le plomb sont éliminés à l'état de chlorure en grande partie par addition d'acide chlorhydrique et ne gênent pas en solution de concentration voisine de 1 %.

Le complexe ne se forme pas avec le plomb lorsque la concentration de la liqueur en acide chlorhydrique dépasse 8 %.

La caractérisation de 10% d'étain est encore possible en présence de 1.000% d'antimoine ou d'arsenic à condition que le réactif se trouve en quantité suffisante car l'étain n'est complexé qu'après ces deux ions.

Rappelons que l'acide thioglycolique, ajouté au réactif pour favoriser sa conservation, donne lieu à l'apparition d'une coloration rouge en présence de nitrite et qu'il est utilisé pour identifier le fer à l'état di-ou trivalent par l'apparition d'une coloration violette en milieu alcalin.

L'acide nitrique ne gêne pas ; cependant, par ébullition prolongée, il conduit à la formation d'acide métastannique.

Sous l'influence du dithiol, les permanganates sont décolorés en milieu acide, après quoi, ils ne gênent plus la caractérisation de l'étain. Les chromates et les bichromates sont réduits en sels de chrome bleus, et les molybdates en bleu de molybdène. L'action du dithiol sur les différents ions est résumée dans les tableaux C et D (voir plus loin).

La présence d'acides organiques ne semble pas gêner la réaction de l'étain ; les substances colloïdales, les gommés, l'empois d'amidon, au contraire, la gênent considérablement.

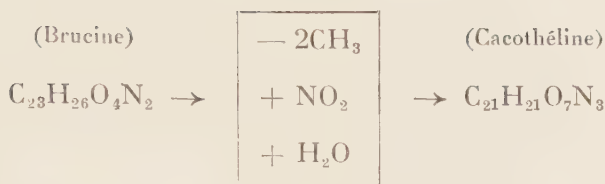
Dosage. — Quand on chauffe, pendant un temps déterminé, au bain-marie, une solution d'étain en présence de dithiol, il se forme un précipité rouge dont l'intensité est fonction de la quantité d'étain mise en jeu et qui se sédimente peu à peu par refroidissement. Pour obvier à cet inconvénient, on a proposé d'ajouter de l'agar-agar à la solution chaude, après action du réactif. La gelée obtenue se prête à des comparaisons colorimétriques.

Conclusion. — Le dithiol est un bon réactif de l'étain di-ou tétravalent qui s'adapte bien à la technique de la stilli-analyse. La réaction est extrêmement sensible et facile à effectuer dans une petite cupule ou sur plaque de porcelaine ; cependant, elle ne permet pas de rechercher l'étain en liqueur primitive, étant donné le nombre important d'ions qui donnent des précipités de couleurs variées masquant plus ou moins le complexe insoluble rouge formé en présence d'ion stanneux ou stannique. L'instabilité du dithiol en solution est une objection à son emploi, mais, par contre, ce réactif est le plus sensible et le plus pratique parmi les rares qui ont été proposés pour caractériser l'étain stannique sans réduction préalable au moyen de fer ou d'aluminium.

3. — RÉACTION A LA CACOTHÉLINE

Sous l'influence de l'étain stanneux, une solution aqueuse de cacothéline devient violette ; le même résultat est obtenu en faisant barboter de l'hydrogène sulfuré ou de l'anhydride sulfureux dans la solution cacothélique. Le changement de teinte observé est dû à la formation d'un produit de réduction de la cacothéline.

D'après LEUCHS et GEINER (57), sous l'influence de l'acide nitrique, 2CH_3 des groupes méthoxy de la brucine sont éliminés sous forme de nitrate et de nitrite de méthyle en même temps que se forme un composé de nature orthoquinonique, qui fixe sur sa molécule un radical NO_2 et une molécule d'eau.



Principe. — D'après LEUCHS et ANDERSON (56), la cacothéline serait une quinone nitrée qui, sous l'influence d'un réducteur, se transforme en une substance violet foncé. Selon LEUCHS (54) (55), cette substance serait une aminohydroquinone à partir de laquelle, par action de l'acide nitrique ou par simple réoxydation à l'air, la quinone se trouve régénérée. La composition du produit de réduction n'a pas été déterminée avec certitude.

Réactif. — La cacothéline est préparée à partir de la brucine que l'on soumet à l'action de l'acide nitrique. Plusieurs techniques ont été proposées pour l'obtenir (20 ; 38 ; 66). Rappelons ici celle qui fut indiquée par LEUCHS (58).

Chauffer, pendant un quart d'heure, entre 50° et 60°, la solution rouge obtenue en traitant 40 g. de brucine par 200 cm³ d'acide nitrique 5 N. Abandonnée plusieurs heures, la solution laisse déposer après refroidissement des cristaux qu'on essore. Ces cristaux sont ensuite lavés avec une solution d'acide nitrique N, puis à l'acétone et enfin à l'éther. Le rendement atteint 85 %. Le produit conservé en flacon bouché ne s'altère pas.

Pour caractériser l'étain, on emploie une solution de cacothéline préparée par dissolution à froid ou par léger chauffage de 0,25 % de produit dans l'eau.

Il est recommandé de conserver la solution jaune d'or obtenue dans des flacons de verre coloré. Au bout d'un certain

« (1) Nous avons employé la cacothéline provenant de « The Brithish Drug House » (B. D. H.).

temps, malgré cette précaution, la solution devient brun foncé et se trouble ; une filtration ne lui rend pas sa limpidité. Nous avons pu constater néanmoins qu'au bout de deux ans, en dépit du trouble produit, le réactif n'avait guère perdu sa sensibilité.

Mode opératoire.

a) *En tube à essais* : On ajoute, en principe, une goutte de réactif à 0, 25 % par cm^3 employé de solution à examiner. En présence de faibles quantités d'étain, il est préférable d'employer une seule goutte de réactif dans 5 cm^3 de solution (Voir § sensibilité).

La coloration améthyste atteint son maximum d'intensité au bout de dix minutes environ dans les meilleures conditions d'acidité, mais cette coloration n'est pas stable ; elle s'atténue assez vite et disparaît finalement par suite de la réoxydation au contact de l'air du composé formé sous l'influence réductrice de l'ion stanneux.

Pour cette raison, la réaction à la cacothéline ne peut pas être employée en vue d'un dosage colorimétrique.

b) *Sur plaque de porcelaine* : Déposer dans une cupule une petite goutte de réactif, puis deux ou trois gouttes de la solution à essayer.

L'emploi du tube à essais présente, sur celui de la plaque de porcelaine, l'avantage d'offrir à l'air une moindre surface de contact, ce qui assure une stabilité plus grande de la coloration améthyste produite.

c) *Sur papier adsorbant* : Déposer une goutte de solution saturée de cacothéline sur un papier-filtre épais ; dès que celle-ci est absorbée, toucher l'emplacement de la tache produite avec un agitateur trempé dans la solution à essayer. La présence d'étain se manifeste par un anneau mauve ou violacé bordé d'une auréole incolore.

Valence de l'étain. — La réaction fondée sur la réduction de la cacothéline ne s'applique qu'à l'ion stanneux.

On peut ramener l'étain stannique à l'état stanneux en traitant sa solution chlorhydrique par du fer métallique en fil ou de l'aluminium en copeaux, mais il est nécessaire de filtrer la solution pour éliminer les fragments de métal non dissous avant d'employer le réactif.

Il y a lieu de rappeler ici, qu'au cours de l'analyse dichotomique l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure stanneux ou stannique selon la valence à laquelle il se trouvait dans la solution.

Traités par le polysulfure d'ammonium, ces sulfures sont toujours solubilisés à l'état de sulfostannates à l'exclusion de sulfostannites et par action de l'acide chlorhydrique on obtient du chlorure stannique quelle que soit la valence initiale de l'étain avant l'action du polysulfure



Il faudra donc effectuer une réduction préalable de l'étain^{iv} comme il vient d'être dit avant de faire agir la cacothéline, ou le fer en présence de diméthylgloxine et le chlorure mercurique en présence d'aniline ; ces deux dernières réactions seront étudiées en détail plus loin.

Influence du milieu. — La réaction n'a pas lieu en milieu alcalin. Sa sensibilité en milieu neutre est environ deux fois moins élevée qu'en milieu acide à 10 % d'acide chlorhydrique qui s'est révélé le plus satisfaisant.

Tous les acides n'agissent pas de la même façon ; la perceptibilité limite est environ 50 fois plus petite en présence d'acide sulfurique, et, par suite de son action oxydante, l'acide nitrique empêche la réaction.

Sensibilité. — Pour pouvoir apprécier de faibles quantités d'étain, il est indispensable de mettre le minimum de réactif. S'il est facile, en effet, de déceler la présence de 10 γ d'ion stanneux dans 2 cm³ de solution chlorhydrique en ajoutant une seule goutte de réactif, il est impossible d'affirmer la présence de la même quantité d'étain dans le même volume de solution après avoir employé trois ou quatre gouttes de réactif. La teinte améthyste obtenue dans le premier essai est masquée par la coloration jaune de l'excès de réactif.

Pour caractériser des traces d'étain en utilisant la plaque de porcelaine, il est préférable de déposer une petite goutte de réactif en touchant la cupule avec un agitateur trempé dans le réactif, plutôt que d'employer une grosse goutte de solution diluée de cacothéline qui aurait pour conséquence d'entraîner une nouvelle dilution de la solution à essayer.

Nous avons déterminé la sensibilité de la réaction en milieu neutre et en milieu acide :

Mode opératoire	Milieu acide (10 % ClH)		Milieu neutre	
	P. L.	C. L.	P. L.	C. L.
Tube à essais	1 γ	1 : 1.000.000	2 γ	1 : 500.000
Plaque de porcelaine .	0,5 γ	1 : 100.000	2 γ	1 : 25.000
Papier adsorbant	0,25 γ	1 : 10.000	0,5 γ	1 : 5.000

D'après GUTZEIT (38), la chaleur augmente la sensibilité de la réaction ; d'après GROSSET (36), elle a l'effet inverse.

Il semble que, pour de faibles quantités d'étain (5γ pour 5 cm³ de solution), la chaleur exerce une action néfaste en favorisant peut-être la réoxydation spontanée à l'air du produit de réduction de la cacothéline, formé sous l'influence de l'ion stanneux. Au contraire, en présence de quantités plus considérables d'étain (25γ pour 5 cm³ de solution), le complet développement de la coloration améthyste est atteint plus rapidement à chaud qu'à froid ; mais il n'est pas douteux que la coloration produite dans ces conditions disparaisse aussi plus rapidement.

Spécificité. — La recherche de l'étain au moyen de la cacothéline est gênée par la présence de différents ions. Ce sont :

a) *Des réducteurs* qui donnent la même réaction que l'ion stanneux avec la cacothéline :

Sulfites, bisulfites, hydrosulfites, sélénites, sels titaneux (l'hydrogène sulfuré peut être chassé par ébullition) ;

b) *Des ions colorés* qui masquent la coloration améthyste produite en présence d'étain^{II} au cours de la réaction :

Co, Cu, Fe³⁺, Ni et Vd.

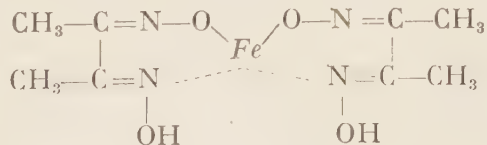
Dosage. — Nous avons vu que la coloration qui se manifestait sous l'influence réductrice de l'ion stanneux était instable ; par conséquent, la cacothéline ne se prête pas à un dosage colorimétrique.

Conclusion. — Sensible et simple, cette réaction nous paraît être une des meilleures parmi celles que nous avons étudiées. Non spécifique, elle ne permet pas de caractériser avec certitude l'étain dans la liqueur primitive ; par contre, elle est très sélective et l'étain^{II} apparaît comme le seul ion du groupe II capable de réduire la cacothéline.

Lorsqu'on effectue la séparation dichotomique au moyen de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'ammonium, il est nécessaire de chasser l'hydrogène sulfuré par ébullition prolongée et de réduire l'ion stannique par l'aluminium avant de faire agir le réactif.

4. — RÉACTION A LA DIMÉTHYLGLYOXIME

L'étain est caractérisé indirectement au cours de cette réaction. La diméthylglyoxime ne donne pas de coloration particulière avec l'étain^{II} mais, sous l'influence de cet ion, le chlorure ferrique est réduit à l'état de chlorure ferreux qui forme avec cette dioxime, en milieu ammoniacal, un complexe interne, soluble, de couleur rouge framboise (Tschugaeff : 83).



L'appréciation du complexe rouge, formée avec l'ion ferreux en milieu ammoniacal est gênée par la précipitation à l'état d'hydroxyde du fer^{III} ajouté en excès. Celle-ci peut être empêchée, en complexant préalablement l'ion ferrique restant, au moyen d'un acide-alcool.

Réactifs. — Nous avons employé :

a) solution aqueuse 0,10 M de chlorure ferrique exempt de chlorure ferreux (réaction négative avec la diméthyl-glyoxime en milieu ammoniacal) ;

b) solution aqueuse d'acide tartrique à 5 % ;

c) solution à 1 % dans l'alcool à 95° de diméthylglyoxime Prolabo R. P. provenant des Usines chimiques Rhône-Poulenc ;

d) ammoniaque concentrée.

A l'exception de la solution d'acide tartrique qui se trouble par suite du développement de micro-organismes, ces réactifs sont de bonne conservation et sont couramment utilisés dans les laboratoires d'analyses.

Etude qualitative de la réaction. — L'emploi de la plaque de porcelaine est particulièrement recommandé dans cette réaction.

Dans une cupule blanche, déposer successivement : une goutte de solution stanneuse fortement acide, puis une goutte de chlorure ferrique, et, après quelques secondes, une goutte d'acide tartrique pour complexer le fer non réduit ; le mélange prend, à ce moment, une légère coloration jaune. Ajouter ensuite une goutte d'ammoniaque pour alcaliniser et enfin, une goutte de diméthylglyoxime : coloration rouge.

Cette réaction intéresse exclusivement l'ion stanneux. Lorsqu'il s'agit d'étain stannique, une réduction préalable en milieu chlorhydrique par l'aluminium ou le zinc très pur, à l'exclusion du fer, bien entendu, doit être effectuée comme il a été dit plus haut au cours de l'exposé sur la réaction à la cacothéline.

Sensibilité. — Nos résultats sont légèrement inférieurs à ceux de FEIGL.

Nous avons trouvé :

P. L. = 0,05

C. L. = 1 : 1.000.000.

FEIGL indique :

P. L. = 0,01%

C. L. = 1 : 1.250.000.

Spécificité. — L'examen des tableaux C et D où se trouve résumé le comportement des différents ions au cours de cette réaction, montre qu'un certain nombre d'entre eux apportent des perturbations dans la caractérisation de l'étain.

En présence de fer divalent, le test n'a pas de valeur pour l'identification de l'étain.

Certains métaux réagissent avec la diméthylglyoxime pour donner des complexes différents de celui du fer^{II}, mais qui gênent la réaction :

Cuivre : insoluble brun.

Chrome : insoluble bleu-vert.

Manganèse : soluble brun.

Cobalt : soluble brun.

Nickel : insoluble rouge. Ce complexe ne se forme pas, toutefois, en présence de cyanure de potassium.

Le titane^{III}, qui réduit le chlorure ferrique donne, la même réaction que l'étain^{II}.

En présence d'acide tartrique, les acétates ne gênent pas, le complexe ferritartrique incolore se formant de préférence au triferrihexacétate de couleur rouge.

L'emploi de cette réaction ne permet pas la recherche de l'étain sur la solution primitive.

Une constatation importante nous a montré que la présence de fer dans la solution à essayer était une cause d'erreurs, même lorsqu'on effectuait une séparation dichotomique.

En effet, le fer coprécipite avec l'étain par l'hydrogène

sulfuré à l'état de sulfure ferreux, comme le prouve l'expérience suivante.

Par le passage prolongé d'un courant d'hydrogène sulfuré, nous avons précipité les métaux d'une solution équimoléculaire de chlorure ferrique et de chlorure stanneux R. P. en milieu acide minéral faible. Le précipité recueilli fut lavé à l'eau chaude, huit fois de suite, par centrifugation, puis dissous à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique dilué. Une goutte de la solution ainsi obtenue donnait une coloration rouge en présence de diméthylglyoxime ammoniacale, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du chlorure ferrique.

Des essais effectués sur des solutions équimoléculaires de chlorure ferrique et d'antimoine ont montré que le fer coprécipitait aussi avec l'antimoine.

Dosage. — La réaction se prête à un dosage colorimétrique. En effet, l'ion Fe^{++} formé sous l'influence réductrice de Cl_2Sn donne, avec la diméthylglyoxime, une coloration rouge, stable et dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'ion ferreux présent et, par suite, à la quantité d'ion stanneux mise en jeu.

Conclusion. — Cette réaction présente un intérêt parce qu'elle est sensible et qu'elle peut être facilement réalisée sur plaque de porcelaine avec des prises d'essai très réduites. Il aurait été facile de proposer, en vue d'améliorer sa sensibilité déjà grande d'autres corps tels que la diisonitrosoacétone



qui s'emploie sous forme de solution alcoolique à 1 % pour rechercher l'ion ferreux et dont la P. L. atteint 1 : 10.000.000 (88), mais la formation de dioximines avec de trop nombreux métaux nécessitant une séparation dichotomique, et surtout la coprécipitation du fer à l'état du sulfure ferreux avec les métaux des groupes II et III constituent des inconvénients graves qui empêchent de recommander le principe même de la réaction.

5. — RÉACTION AU CHLORURE MERCURIQUE

En présence d'une base peu dissociée telle que l'aniline, l'ion stanneux, à l'exclusion de l'ion antimonieux, réduit partiellement le chlorure mercurique à l'état métallique.

Réactifs. — TANANAEFF n'indique pas la façon de préparer le papier au chlorure mercurique.

Nous avons employé le procédé suivant :

Des bandes de papier filtre Durieux n° 124 sont immergées quelques instants dans une solution aqueuse de chlorure mercurique, puis séchées à l'air. Elles se conservent très bien à condition d'être maintenues dans des boîtes ou dans des flacons bien fermés, à l'abri de toute émanation d'hydrogène sulfuré. Nous avons constaté que la réaction était plus sensible lorsque les solutions de chlorure mercurique utilisées pour préparer les papiers réactifs étaient peu concentrées.

En effet, en présence d'une grande quantité de chlorure mercurique la réduction de l'ion mercurique s'arrête au stade de protochlorure qui n'est pas discernable sur papier blanc.

Parfois même, on observe en premier lieu une légère tache noire de mercure réduit à l'état métallique lorsqu'on touche le papier réactif avec la solution stanneuse, mais celle-ci disparaît aussitôt pour former probablement du protochlorure, ainsi que le prouve l'expérience suivante :

Dans un mortier, triturer quelques centigrammes de chlorure mercurique avec un peu d'eau. Ajouter à la pâte ainsi obtenue quelques gouttes de solution stanneuse, puis de l'aniline. On observe un précipité noir de mercure métallique ; mais si l'on ajoute à nouveau du chlorure mercurique, on constate, après une nouvelle trituration, que la masse redevient blanche, celle-ci n'est pas intégralement soluble dans l'eau et le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, devient noir en présence d'ammoniaque.

Différents essais nous ont permis d'établir qu'une concentration de 4 pour mille en chlorure mercurique était celle qui convenait le mieux à la réaction.

L'aniline utilisée pour effectuer les déterminations doit être parfaitement incolore. On doit la redistiller dès qu'elle commence à prendre une légère teinte jaune. Une bonne conservation de cette base est assurée à l'abri de la lumière dans des flacons en verre opaque.

Mode opératoire. — Déposer sur une bande de papier au chlorure mercurique une petite quantité d'aniline ; après absorption complète, toucher la zone marginale de la tache produite avec une pipette capillaire trempée dans la solution à essayer : une tache brune ou noire se manifeste selon les quantités d'étain mises en jeu ; lorsque celles-ci sont très faibles, il y a lieu de toucher deux ou trois fois de suite le même emplacement pour voir se manifester la coloration attendue.

Lorsque le papier réactif employé est ancien, il est prudent de faire un essai à blanc ; il est hors d'usage quand le dépôt d'une goutte d'aniline suffit à donner une tache brune plus ou moins foncée.

Influence du pH. — L'acidité comprise entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 3$ convient bien à la réaction. On emploie comme indicateur le bleu de thymol qui passe du rouge au jaune entre $\text{pH} = 1,2$ et $\text{pH} = 2,8$ pour amener la solution à un pH favorable avant d'effectuer la réaction.

Valence de l'étain. — Cette réaction de réduction intéresse, bien entendu, exclusivement l'ion stanneux.

On ramène l'étain tétravalent à l'état divalent au moyen de l'aluminium ou du magnésium en présence d'acide chlorhydrique. Veiller, lorsqu'il s'agit d'identifier des quantités très faibles d'étain, à ce que le pH de la solution soit compris entre 0 et 3.

Sensibilité. — Dans les meilleures conditions de concentration du réactif et de pH, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$P. L. = 0,35\%$$

$$C. L. = 1 : 11.000.$$

Les chiffres que nous avons trouvés diffèrent de ceux indiqués par FEIGL (25).

$$P. L. = 0,6\%$$

$$C. L. = 1 : 83.000 .$$

Ceci est probablement dû à des conditions expérimentales différentes.

En substituant l'ammoniaque, base très dissociée, à l'aniline, la sensibilité de la réaction se trouve accrue ; par contre, elle est beaucoup moins spécifique.

Quand on emploie l'ammoniaque, il est préférable de toucher le papier réactif avec la solution contenant l'ion stanneux, puis, ensuite, de déposer une goutte d'ammoniaque sur la tache produite ; on peut encore exposer celle-ci quelques instants au-dessus d'un flacon d'ammoniaque débouché. La coloration noire obtenue dans ces conditions, toujours plus intense qu'avec l'aniline, résulte d'une réduction complète du mercure à l'état métallique sans formation de protochlorure.

Spécificité. — L'examen des tableaux C et D fait ressortir qu'en présence d'aniline, seul, parmi les anions et les cations, le titane^{III} est susceptible de donner la même réaction que l'étain^{II}.

Conclusion. — Commodément réalisable, cette réaction, dont la sensibilité est satisfaisante, apparaît comme la plus spécifique de celles que nous avons étudiées.

Dans les tableaux C et D nous avons mentionné, dans une première colonne, l'action des principaux cations et anions sur les cinq réactifs étudiés au cours de ce chapitre en désignant les colorations produites par le signe ∇ ; dans une seconde colonne, nous avons voulu indiquer par des signes conventionnels l'influence des différents ions dans la caractérisation de l'étain au cours de chacune des réactions envisagées.

Les ions, dont la présence ne permet pas l'identification de l'étain, correspondent au signe — ; le signe ∇ désigne les ions qui attendent ou masquent partiellement la réaction de l'étain et le signe + ceux qui n'y apportent aucune perturbation. Enfin, nous n'avons fait suivre d'aucun signe les ions dont la présence est incompatible avec celle de l'étain à la valence indiquée.

TABLEAU C

Ions	Acide iodhydrique (+ PO_4H_3)		Dithiol (+ ac. thioglycolique) Milieu : $\text{CH} = 10''$		Cacotheline Milieu : $\text{CH} = 5''$		Diméthylglyoxime (+ $\text{Cl}_2\text{Fe} + \text{ac. tartarique}$) Milieu : NH_4OH		Chlorure mercurique ammoniacal		aniline	
	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$	ions seuls	ions $\text{Iv} + \text{Sn}$
Ag	∇ jaune sol. excès	$\times$	∇ jaune pâle	$\times$	∇ ClAg	$\times$	0	+	∇ noir	—	0	+
Pb	∇ jaune sol. excès	$\times$	∇ jaune	$\times$	léger ∇ Cl_2Pb	$\times$	0	+	0	+	0	+
Hg ^I	∇ vert sol. excès	$\times$	∇ jaune	$\times$	∇ ClHg	$\times$	∇ noir	—	∇ noir	—	0	+
As ^{III}	∇ brun	$\times$	∇ jaune	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
As ^V	∇ jaune	$\times$	∇ jaune-vert	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Sb ^{III}	∇ ☐ jaune	$\times$	∇ jaune	$\times$	0	+	0	+	∇ noir	—	0	+
Sb ^V	∇ brun	—	∇ jaune	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Mo	∇ bleu	—	☐ bleu	—	0	+	0	+	0	+	0	+
V	libération I_2	—	☐ verte	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Hg ^{II}	∇ rouge sol. excès	$\times$	∇ jaune	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Bi	∇ noir sol. excès	$\times$	∇ brun	—	0	+	0	+	0	+	0	+
Cu ^I	∇ blanc	$\times$	∇ vert	$\times$	☐ améthyste	+	☐ rouge	+	☐ bleu	+	☐ jaune	+
Cu ^{II}	libération I_2	—	∇ vert	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Cd	0	+	∇ vert	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+
Au	∇ brun $\rightarrow$ vert	$\times$	∇ brun	$\times$	0	+	0	+	0	+	0	+

TABLEAU C (Suite)

Ions	Acide iodhydrique (+ PO_3H_3)		Dithiol (+ ac. thioglycolique) Milieu : $\text{CH} = 10\%$		Acétochrome Milieu : $\text{CH} = 5\%$		Diméthylglyoxime (+ $\text{Cl}_3\text{Fe-ac. tartrique}$) Milieu : NH_4OH		Chlorure mercurique	
	ions seuls	ions + Sn^{IV}	ions seuls	ions + Sn^{IV}	ions seuls	ions + Sn^{IV}	ions seuls	ions + Sn^{IV}	ammoniaque	aniline
Pt	☐ rouge intense	—			0	+	0	+	+	+
Fe^{III}	☐ verte	×		×	0	+	☐ rouge	+	—	0
Fe^{II}	libération I_2				0	+	0	+	—	0
Cu^{II}	0				0	+	0	+	—	0
Al	0				0	+	0	+	—	0
Ti	↓ jaune	×			0	+	0	+	—	0
U					0	+	0	+	—	noir
Ge	0				0	+	0	+	+	0
Zn	0				0	+	0	+	+	0
Mn	0				0	+	0	+	+	0
Ni	0				0	+	0	+	+	0
Co	0				0	+	0	+	+	0
Ca	0				0	+	0	+	+	0
Sr	0				0	+	0	+	+	0
Ba	0				0	+	0	+	+	0
Mg	0				0	+	0	+	+	0
Li	0				0	+	0	+	+	0
K	0				0	+	0	+	+	0
Na	0				0	+	0	+	+	0
Cs	0				0	+	0	+	+	0
Rb	0				0	+	0	+	+	0
NH	0				0	+	0	+	+	0

TABLEAU D

Ions	Ac. iodhydrique (+ PO_3H_2)		Dithiol (+ a.c. thioglycolique) Milieu : $\text{ClH} = 10\%$		Cacothéline Milieu : $\text{ClH} = 5\%$		Diméthylglyoxime (+ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ + ac. tartrique) Milieu : NH_4OH		Chlorure mercurique	
	ions seuls	ions + Sn^{IV}	ions seuls	ions + Sn	ions seuls	ions + Sn^{II}	ions seuls	ions + Sn^{II}	ammoniaque	aniline
$\text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{I}^-$										
ClO^-	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
S^{--}	libération I_2	—	0	×	0	—	0	—	0	0
$\text{S}_2\text{O}_4^{--}$	0	+	0	+	0	—	0	—	0	noir
SO_3H^-	0	+	0	+	0	—	0	—	+	0
SO_3^{--}	0	+	0	+	0	±	0	+	+	0
SO_4^{--}	libération I_2	+	0	+	0	+	0	+	+	0
NO_2^-	vapeurs nitreuses	—	0	+	0	+	0	+	+	0
NO_3^-	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
PO_2^{3-}	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
PO_3^{3-}	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
CN^-	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	libération I_2	+	0	+	0	+	0	+	+	0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	libération I_2	—	0	×	0	+	0	+	+	0
CrO_4^{--}	libération I_2	—	Sel de Cr^{III}	×	0	+	0	+	+	0
MnO_4^{--}	libération I_2	—	décoloration	×	0	+	0	+	+	0
HCOOH	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0
CH_3COOH	0	+	0	+	0	+	0	+	+	0

CHAPITRE II

Des réactifs organiques susceptibles d'être utilisés pour la caractérisation de l'étain : préparation et expérimentation :

Nous avons vu, au cours de l'étude précédente, que la cacothéline, le chlorure mercurique en présence d'aniline et le dithiol constituaient de bons réactifs de l'étain.

Les deux premiers sont réduits sous l'influence de l'ion stanneux, le troisième engendre un complexe coloré, particulièrement peu soluble. Toutefois, si la sensibilité du dithiol et de la cacothéline est très satisfaisante, la spécificité de ces deux réactifs est, par contre, insuffisante. C'est l'inverse que l'on constate avec le chlorure mercurique ; la réaction a lieu, en présence d'aniline comme base, exclusivement avec les ions titaneux et stanneux, mais elle ne se manifeste pas lorsque la concentration de ce dernier élément est inférieure à 1 : 11.000.

Nous bornant à ces deux types de réactions, nous avons cherché si l'emploi de corps voisins n'était pas susceptible d'apporter une nouvelle amélioration dans la caractérisation de l'étain.

A) RÉACTIONS DE RÉDUCTION

Un grand nombre de réactifs de nature minérale ou organique a été expérimenté avec plus ou moins de succès pour

identifier l'ion stanneux (voir première partie). A l'exception de deux d'entre eux que nous avons étudiés plus complètement, aucun n'est apparu suffisamment spécifique pour qu'il soit possible d'en recommander l'usage.

Bleu de méthylène. — Nous avons songé à proposer le bleu de méthylène en solution aqueuse à 1 pour 50.000 qui est réduit par l'ion stanneux en un leucodérivé, mais les essais que nous avons tentés ont montré que la sensibilité de la réaction était faible (1)

C. L. = 1 : 5.000 P. L. = 10r (plaque de porcelaine)

et que non seulement certains réducteurs : ion titaneux, sulfites, hydrosulfites... apportaient des perturbations en réduisant le bleu de méthylène comme l'ion stanneux lui-même, mais encore que les oxydants, tels que les hypochlorites ou la présence d'un acide concentré, entraînaient, en l'absence d'étain, une décoloration complète ou partielle de la solution de bleu de méthylène.

Chlorure mercurique (Pyridine). — Nous avons vu que la réaction au chlorure mercurique était plus sensible en présence d'ammoniaque qu'en présence d'aniline ; l'ammoniaque, base plus dissociée que l'aniline, réduit plus complètement le sel mercurique, mais la spécificité de la réaction se trouve diminuée (cf. : tableau C).

Nous avons cherché si des bases plus dissociées que l'aniline ($k = 3,82 \times 10^{-10}$) (2) et moins dissociée que l'ammoniaque ($k = 1,75 \times 10^{-5}$) (3) permettaient d'accroître la sensibilité de la réaction sans, toutefois, en diminuer la spécificité.

Nous avons essayé successivement différentes bases.

(1) Nous avons employé du bleu de méthylène pur provenant de diverses origines, en particulier de la Maison G. Grubler et Co de Leipzig et de la Maison Frankel et Landau de Berlin. Les résultats obtenus furent identiques avec les divers échantillons.

(2) F. L. HAHN et R. KLOCKMANN, *Z. physik. Chem.*, 1930, 146, 389.

(3) B. B. OWEN, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1695.

En présence de pipéridine, benzylamine qui sont très dissociées, le chlorure antimonieux s'est révélé capable de réduire le chlorure mercurique ; l'*ortho*-toluidine ($k = 2,47 \times 10^{-10}$) (1) a donné sensiblement les mêmes résultats que l'aniline, mais en présence de pyridine ($k = 1,71 \times 10^{-9}$) (2), seuls, l'étain^{II} et le titane^{III} permettent la réduction du chlorure mercurique ; celle-ci se manifeste avec une plus grande intensité qu'en présence d'aniline et la sensibilité de la réaction, dans la recherche de l'étain, se trouve améliorée

$$\text{C. L.} \quad 1 : 20.000 \quad \text{P. L.} \quad 0,2.$$

B) EMPLOI DE DIMERCAPTANS

Le nom de mercaptan vient de « mercurium captans ». Les mercaptans, ou thiols, sont des corps qui donnent, en général, des composés peu solubles avec le mercure et les métaux lourds.

POLLAK (71) avait observé, en préparant l'*ortho*-dithiobenzène, la formation d'un composé rouge au cours de la réduction du benzène *ortho*-disulfochlorure par l'étain en milieu chlorhydrique.

Le chloro-1 dithio-3,4 benzène et le méthyl-1 dithio-3,4 benzène furent ensuite utilisés pour rechercher l'étain ; ces corps sont plus faciles à préparer que l'*ortho*-dithiobenzène lui-même dont nous n'avons pas cru devoir refaire la synthèse.

Désirant poursuivre l'étude de ces dithiols, nous avons expérimenté des dérivés voisins.

(1) N. F. HALL et M. R. SPRINKLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3469.

1° INFLUENCE DE LA POSITION DES GROUPES SULFHYDRYLES.

Thiorésorcine (dithio-3, 4 benzène).

Obtention. — Nous avons employé la technique de HEINTZELMANN (41) pour préparer en premier lieu l'acide benzène *mé*ta-disulfonique.

200 g. d'acide sulfurique à 40 % d'anhydride sont introduits peu à peu dans un ballon refroidi contenant 50 g. de benzène sec. Chaque addition est suivie d'une agitation vigoureuse de façon à obtenir un liquide sirupeux, brun, homogène que l'on maintient 4 heures à la température de 210° à 220° au bain d'huile. Le brassage de la masse pendant la durée de la sulfonation est assuré par un agitateur à palettes entraîné par un moteur électrique.

Après complet refroidissement, le contenu du ballon est versé dans deux litres environ d'eau froide et la liqueur obtenue est saturée par un lait de chaux (réaction alcaline au tournesol). La chaux en excès et le sulfate de calcium sont éliminés par filtration. Le précipité est épuisé une fois à l'eau bouillante pour extraire le benzène disulfonate de calcium qui, peu soluble dans l'eau froide, se trouve entraîné en partie avec le précipité de sulfate de calcium.

Les filtrats réunis sont concentrés et, par double décomposition à l'ébullition avec du carbonate de sodium, élimination de sulfate de calcium formé et évaporation du filtrat à siccité, on obtient le benzène *mé*ta-disulfonate de sodium, sel blanc très soluble dans l'eau. Celui-ci, traité par le pentachlorure de phosphore, conduit au benzène *mé*ta-disulfochlorure que l'on obtient à l'état pur après deux recristallisations dans la ligroïne et dans le benzène et qui se présente sous forme de cristaux assez volumineux.

Nous avons retrouvé le point de fusion (P. F. = 63°) déterminé par BOURGEOIS (8) sur le disulfochlorure, provenant soit de l'acide benzène *mé*ta-disulfonique obtenu par sulfonation

directe, soit de l'acide benzène *mé*ta disulfonique préparé à partir de l'acide méthanilique au moyen de la réaction de LEUCKART.

Nous avons employé l'acide sulfurique à 40 % d'anhydride au lieu de l'acide à 20 %, comme l'avait indiqué POLLAK (72), parce qu'à l'issu d'un premier essai effectué avec l'acide à 20 % d'anhydride, nous avons obtenu de l'acide benzène mono-sulfonique à côté de l'acide benzène disulfonique très difficilement séparables l'un de l'autre.

Les mélanges des sulfochlorures obtenus par action du pentachlorure de phosphore sur les sels de sodium de ces acides fondaient à une température très inférieure à 63° et contenaient moins de soufre que la théorie n'en prévoit pour le dérivé disulfonique.

Il se forme un peu d'acide benzène trisulfonique lorsqu'on emploie l'acide à 40 %, mais celui-ci est facilement séparable de l'acide disulfonique.

Après action du pentachlorure de phosphore, on obtient un mélange de di- et de trisulfochlorure, ce dernier est très peu soluble dans le benzène.

La thiorésorcine est finalement obtenue par réduction de l'acide benzène *mé*ta, disulfonique au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Le produit distillé dans le vide fondait entre 26° et 27° (tube). BOURGEOIS (8) indique P. F. = 27°.

Expérimentation. — Le réactif préparé par dissolution de 0,05 g. de thiorésorcine dans 25 cm³ de soude N a donné les résultats qui sont consignés dans le tableau E. La thiorésorcine forme un complexe jaune avec l'étain, mais la réaction, qui n'est pas suffisamment sensible et caractéristique, ne peut pas être employée pour rechercher cet ion.

Thiohydroquinone (dithio-1,4 benzène).

Obtention. — Nous avons tenté de préparer directement ce

corps par action du sulfure acide de potassium, obtenu en saturant une solution alcoolique de potasse par l'hydrogène sulfuré, sur le paradichlorobenzène. Le mélange fut maintenu dans un vase à parois épaisses, hermétiquement fermé, placé dans un autoclave pendant deux heures à 125°, mais nous n'avons pas observé la formation de mercaptan par ce procédé.

A partir de l'acide sulfanilique, nous avons préparé, avec un rendement très médiocre (28 %) l'acide benzène *para* disulfonique selon la technique de GATTERMANN (32), en saturant par un courant d'anhydride sulfureux, une solution de chlorure de diazobenzène *para* sulfonique. Le composé diazoïque est ensuite détruit par la poudre de cuivre et la fonction sulfinique introduite dans la molécule, et située en *para* par rapport au groupe sulfonique, est oxydée par le permanganate. Les sels de l'acide *para* disulfonique obtenus de cette façon sont fortement colorés en rouge orangé.

L'oxydation nitrique préconisée par HOLLEMAN (44) du xanthate obtenu au moyen de la réaction de LEUCKART à partir de l'acide sulfanilique, nous a permis de préparer le sel de sodium de l'acide *para* disulfonique avec un rendement plus satisfaisant (53 % à partir de l'acide sulfanilique).

Par action du pentachlorure de phosphore, nous avons obtenu le disulfochlorure correspondant ; celui-ci recristallisé dans la ligroïne fondait à 137°5 (bloc) ; POLLAK indique 139°5 (72) et KOERNER 132° (51).

Par réduction au moyen de l'étain en présence d'acide chlorhydrique concentré, nous avons obtenu la thiohydroquinone fusible à 97°5 (POLLAK = 98°).

Expérimentation. — Nous avons préparé et expérimenté une solution de thiohydroquinone à 0,2 % dans la soude N. Ce réactif s'est révélé sans action sur les sels d'étain, les résultats obtenus avec les autres ions sont mentionnés dans le tableau E.

Il résulte, de ces recherches, que parmi les dithiols étudiés, seuls les dérivés en ortho donnent lieu à la formation d'un com-

plexe rouge caractéristique avec l'étain ; le dérivé en méta donne lieu à un précipité jaune et le dérivé en para est sans action.

2° INFLUENCE DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Nous avons essayé de préparer un *ortho* dithio-naphtalène.

Dithio-1,2 naphtalène.

Par sulfonation de l' α -naphtylamine on obtient principalement l'acide naphtalène amino-1 sulfonique-4 à côté de l'acide de LAURENT (naphtalène amino-1 sulfonique-5).

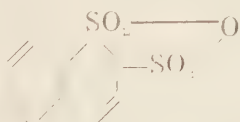
Le sel de sodium du premier de ces acides est moins soluble, ce qui permet de le séparer par cristallisation.

On chauffe ensuite ce sel avec trois parties de naphtalène pendant 3 heures entre 215 et 220°, l'acide naphtalène amino-1 sulfonique-4 s'isomérise dans ces conditions en acide naphtalène amino-1 sulfonique-2 (30) (35).

La réaction de LEUCKART permet ensuite d'obtenir l'acide naphtalène disulfonique-1,2 à l'état de sel de sodium.

Nous avons traité une partie de naphtalène disulfonate de sodium ainsi préparé par le pentachlorure de phosphore ; nous avons obtenu un corps assez soluble dans le benzène qui ne contenait pas de chlore et fondait à 199°.

D'après ARMSTRONG et WYNNE (1), on ne pourrait pas obtenir le disulfochlorure naphtalénique correspondant à l'acide *ortho* naphtalène disulfonique, le corps obtenu par action du pentachlorure de phosphore représentant un anhydride



dont le point de fusion est 198°, d'après ces auteurs.

Le dosage du soufre que nous avons effectué par la méthode de LIEBIG cadre bien avec la formule de cet anhydride.

Prise d'essai = 0,389 g.

Poids de SO_4Ba obtenu = 0,6774 g.

S. % théorique ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_5$) = 23,72.

S. % trouvé 23,9.

Nous avons essayé, sans succès, de réduire cet anhydride par l'hydrogène naissant ($\text{ClH} + \text{Sn}$).

Une autre partie du naphthalène-disulfonate de sodium-1,2 fut traitée par le chlorure de thionyle, mais celui-ci n'a pas réagi.

3^o EMPLOI DE THIOLS DE LA SÉRIE GRASSE.

Dithioéthane. — Nous avons préparé ce corps selon la technique de MEYER (64) que nous rappelons ici brièvement.

Dissoudre 45 g. de soude dans le minimum d'alcool nécessaire et saturer la solution alcaline par l'hydrogène sulfuré. Ajouter peu à peu à la solution ainsi obtenue, placée dans un ballon, 50 g. de dibromoéthane. Munir le ballon d'un réfrigérant ascendant et chauffer très doucement le mélange, la réaction s'amorce bientôt et devient assez vive. Maintenir une douce ébullition pendant une demi-heure, puis laisser refroidir. Ajouter un volume d'eau, puis 75 cm³ d'éther. Séparer par décantation la couche éthérée. Pratiquer un nouvel épuisement avec 25 cm³ d'éther et réunir les deux solutions éthérées. Distiller au B.-M. l'éther en employant une colonne à rectifier très efficace. Le distillat ne doit pas précipiter par l'eau s'il est exempt de dithioéthane. Lorsque l'éther est complètement éliminé, distiller le résidu ; le dithioéthane passe à 146° (64).

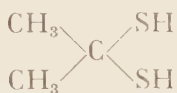
Dithiopropane. — A partir du dibromopropane, nous avons, d'une façon analogue, préparé le dithiopropane qui bout à 169° (40).

Ces deux corps sont des liquides incolores qui possèdent une

odeur extrêmement pénétrante et fort désagréable ; ils sont solubles dans l'alcool et les alcalis.

Nous avons expérimenté des solutions alcooliques à 0,5 % de chacun de ces corps. Les résultats qui sont consignés dans le tableau E montrent que ces thiols sont sans action sur les sels d'étain.

Dithiodiméthylméthane. — Considérant la formule du sulfonal, nous avons espéré préparer le dithio diméthyl méthane dont les deux sulfhydryles auraient été portés par le même carbone



par action du pentachlorure de phosphore sur le sulfonal et réduction du sulfochlorure correspondant.

Mais le sulfonal, dont la molécule semble extrêmement stable, est demeuré inattaqué par le pentachlorure de phosphore à la température de 250° maintenue pendant plusieurs heures.

L'examen du tableau suivant fait ressortir que seuls les dérivés de l'*ortho*-dithiobenzène forment un complexe rouge avec l'étain et que, à l'exception de la thiorésorcine qui donne lieu à un précipité jaune non caractéristique, aucun des autres corps étudiés ne réagit avec cet élément.

TABLEAU E

Corps employé	Ag	Pb	As ^{III} As ^V	Sb ^{III} Sb ^V	Sn ^{II} Sn ^{IV}	Hg ^{II}	Bi	Cd	Cu
HS — CH ₂ — CH ₂ — SH	jaune pâle	jaune	0	0	0	blanc	jaune	0	gris vert
HS — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ SH	jaune pâle	jaune	0	0	0	blanc	jaune	0	gris violacé
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{ (3)} \\ \\ \text{SH} \text{ (4)} \end{array}$	jaune pâle	jaune intense	jaune	jaune	rouge	jaune	brun ocreux	0	vert
$\begin{array}{c} \text{SH} \text{ (1)} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ (3)} \\ \\ \text{SH} \end{array}$	jaune pâle	jaune intense	blanc	blanc	blanc jaunâtre	jaune	jaune orangé	0	jaune
$\begin{array}{c} \text{SH} \text{ (1)} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ (4)} \\ \\ \text{SH} \end{array}$	jaune pâle	jaune	0	0	0	jaune	jaune orangé	0	jaune brun

N. B. — Tous les essais ont été effectués en milieu chlorhydrique (ou acétique) 2 N.

TROISIÈME PARTIE

Applications des stilliréactions de l'étain.

Les stilliréactions apporteront une précieuse contribution aux diagnoses de médicaments et trouveront leur emploi dans de nombreuses industries chimiques pour effectuer des essais d'identité et de pureté sur des quantités très minimes de substance.

L'étain a été peu utilisé en thérapeutique. La poudre d'étain figurait à la pharmacopée espagnole de 1866. Au Codex de 1866 étaient inscrits : l'étain métallique en limaille et en poudre ainsi que le persulfure, ou or mussif, avec son mode de préparation. L'étain en baguette et en poudre figurèrent encore au Codex de 1884.

Autrefois préconisé comme vermifuge, l'étain était administré sous forme de poudre à la dose de 10 g. Il fut ensuite employé comme remède populaire contre les furoncles et les anthrax à la suite d'observations tendant à démontrer que les étameurs n'étaient jamais atteints par ces affections.

Les recherches entreprises par FROUIN et GRÉGOIRE (31), en 1917, montrèrent que la présence de ce métal, dans les milieux de culture artificiels, nuisait au développement du staphylocoque et que son administration par voie orale ou par injection intramusculaire constituait un traitement efficace contre les affections à staphylocoque (1).

(1) Plusieurs médicaments spécialisés sont employés dans la thérapeutique, parmi les principaux : le *Stannoxyd* (Laboratoires Robert et Carrière) et le *Stanion* (Laboratoires Couturieux).

KOLMER, BROWN et HARKINS (47) ont expérimenté une série de corps organo-stanniques : le chlorure d'étain méthylaniline, le chlorure d'étain méthylpyridine et le chlorure d'étain acriflavine, ainsi que l'iodure stannique, qui, alliant les propriétés antistaphylococciques de l'étain au pouvoir germicide de l'iode, se sont révélés particulièrement actifs.

L'association de l'iode et de l'étain se retrouve encore dans le triiodure d'étain méthyle, complexe déposé sous le nom de *Stanniforme*, soluble dans l'eau et recommandé pour ses propriétés antiseptiques (73).

Associé à l'or, l'étain est employé en art dentaire pour les obturations ; sa présence favoriserait la formation de dentine secondaire.

Le chlorure stanneux constitue un réactif qui figure dans de nombreuses pharmacopées (France 1937, Allemagne, supplément 1941, Suisse 1922...).

Nous avons déterminé la technique à suivre pour caractériser l'étain à l'aide des meilleures stilliréactions dans ses principales combinaisons minérales suivantes, officinales ou non, et dans un composé organique.

Composés minéraux :

- Etain métallique : Limaille, Codex 1866. Poudre, pharmacopée espagnole 1866. Baguette et poudre, Codex 1884.
- Etain colloïdal.
- Chlorure stanneux.
- Chlorure stannique.
- Oxyde stannique.
- Iodure stannique.
- Sulfure stannique, Codex 1866.

Composé organique :

- Triiodure d'étain méthyle (« *Stanniforme* »).

ETAIN MÉTALLIQUE.

Ce corps est soluble dans l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure stanneux d'autant plus facilement que l'acide employé est plus concentré.

Technique. — Dissoudre à chaud une prise d'essai d'étain métallique voisine de 0,5 cg. dans 1 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$). Après refroidissement, ajouter de l'eau distillée de façon à obtenir un volume de 10 cm³ environ.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol* (méthyl-1 dithio 3,4 benzène). Déposer une goutte de la solution obtenue dans une cupule blanche. Ajouter une goutte de dithiol, puis une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % : coloration rouge.

$$\text{C. L.} = 1 : 1.000.000 \quad \text{P. L.} = 0,05\%.$$

L'étain se trouve à l'état stanneux dans la solution à essayer ; les deux réactions suivantes sont, par conséquent, positives.

b) *Réaction à la cacothéline.* — Déposer successivement dans une cupule une goutte ou deux de la solution à essayer et une goutte de cacothéline : coloration violette.

$$\text{C. L.} = 1 : 100.000 \quad \text{P. L.} = 0,5\%.$$

c) *Réaction au chlorure mercurique* (pyridine). — Pour effectuer cette réaction, il importe que la solution à essayer ne soit pas trop acide.

Déposer une petite goutte de pyridine sur une bande de papier réactif au chlorure mercurique, puis toucher la tache produite avec une pipette capillaire trempée dans la solution

à essayer, préalablement amenée à pH compris entre 0 et 2 :
tache noire.

C. L. = 1 : 20.000 P. L. = 0,25%.

Nous avons appliqué ces réactions à l'identification du stannoxyl. Un comprimé de stannoxyl, pesant sensiblement 0,25 g. et contenant 42,5 % d'étain métallique et 7,5 % d'oxyde d'étain, est entièrement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique.

La solution de chlorure stanneux qui résulte de ce traitement est diluée. Nous avons pu caractériser l'étain dans une goutte de solution correspondant aux dilutions suivantes :

dithiol = 1 comprimé dans 100 litres de solvant (acide chlorhydrique N) ;

cacothéline = 1 comprimé dans 10 litres de solvant (acide chlorhydrique N).

ETAIN COLLOÏDAL

Nous avons employé comme échantillon une ampoule de Stannion Couturieux :

Etain colloïdal	0,0001 g.
Or colloïdal	0,000005 g.
Solution de saccharose à 9,5 %	1 cm ³

Réaction d'identité. — On obtient une solution rose en traitant, 1 cm³ de *Stanion* par deux gouttes de dithiol et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$), dans un tube à essais que l'on porte quelques instants au bain-marie ; un dépôt rouge se rassemble au fond du tube abandonné quelques heures au repos. La même quantité de *Stanion* traitée par deux gouttes d'acide thioglycolique et deux gouttes d'acide chlorhydrique ne donne lieu à aucune coloration dans les mêmes conditions.

La forte proportion de saccharose contenue dans la solution gêne la réaction ; il est préférable d'opérer de la façon suivante :

Dans une petite capsule de 3 cm. de diamètre, évaporer une ou deux gouttes de *Stanion* et calciner légèrement le résidu pour détruire le saccharose. Après refroidissement, étaler dans le fond de la capsule une goutte d'acide chlorhydrique à 25 %, chauffer légèrement, puis ajouter une goutte d'eau et une goutte de dithiol : coloration rouge caractéristique.

CHLORURE STANNEUX.

Ce sel, facilement hydrolysable en sel basique $\text{Cl} - \text{Sn} - \text{OH}$, est très soluble dans l'eau acidulée ; ses solutions s'oxydent lentement à l'air en chlorure stannique.

Technique. — Dissoudre environ 1 cg. de chlorure stanneux dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique normal.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol* : Déposer successivement, dans une cupule de la plaque de porcelaine, une goutte ou deux de la solution à essayer, une goutte de dithiol et une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % : coloration rouge.

C. L. = 1 : 550.000 P. L. = 0,09γ ($\text{Cl}_2 \text{ Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$).

b) *Réaction à la cacothéline* : Mettre en contact, dans une cupule blanche, une ou deux gouttes de la solution à essayer avec une goutte de cacothéline : coloration violette.

C. L. = 1 : 55.000 P. L. = 0,9γ ($\text{Cl}_2 \text{ Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$)

c) *Réaction au chlorure mercurique* : Toucher la tache produite par le dépôt d'une goutte de pyridine sur une bande de papier, à l'aide d'une pipette capillaire contenant la solution

à essayer, préalablement amenée à pH compris entre 0 et 2 :
tache brune ou noire.

C. L. = 1 : 11.000 P. L. = 0,45% (Cl_2 Sn, $2\text{H}_2\text{O}$)

CHLORURE STANNIQUE.

Ce composé résulte de l'action du chlore sur l'étain. C'est un liquide fumant à l'air (liqueur de Libavius), miscible à l'eau.

Technique. — Verser une prise d'essai de chlorure stannique voisine de 0,05 g. dans 10 cm^3 d'eau.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol* : Déposer une goutte de la solution stannique dans une cupule et ajouter une goutte de réactif : coloration rouge.

C. L. = 1 : 150.000 P. L. = 0,11%

Avant d'effectuer les deux réactions suivantes il est nécessaire de réduire l'étain stannique.

Technique de la réduction. — A 5 centimètres cubes de solution chlorhydrique, ajouter environ 0,10 g. de magnésium en petits copeaux. Filtrer la solution après dissolution de la majeure partie du magnésium.

Au cas où le filtrat ne serait pas limpide ajouter la quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour faire disparaître le trouble. Effectuer ensuite sur la solution stanneuse les deux réactions suivantes comme il a été dit pour le chlorure stanneux.

b) *Réaction à la cacothéline* : Coloration violette.

C. L. = 1 : 25.000 P. L. = 2%

c) *Réaction au chlorure mercurique* (pyridine) : tache brune ou noire.

C. L. . . 1 : 5.000

P. L. . . 1 %.

OXYDE STANNIQUE.

L'oxyde stannique constitue le principal minéral de l'étain (cassitérite). On l'obtient à l'état pur au laboratoire par calcination de l'hydroxyde stannique.

Technique. — Après calcination prolongée, l'oxyde stannique n'est plus attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et il est nécessaire, dans la plupart des cas, d'avoir recours à la fusion alcaline pour solubiliser l'échantillon.

a) *L'échantillon est attaqué par ClH (oxyde peu calciné).*

Sur une prise d'essai de quelques dizaines de milligrammes placée dans une cupule, verser une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % ; à l'aide d'un petit agitateur délayer la prise d'essai d'oxyde stannique, puis ajouter une goutte d'eau et une goutte de dithiol.

Nous avons obtenu la coloration rouge caractéristique avec une prise d'essai de 0,07 mg.

b) *L'échantillon n'est pas attaqué par ClH .*

Chauffer au rouge, pendant quelques minutes, dans une petite capsule de nickel, quelques centigrammes d'oxyde stannique, une petite pastille de potasse et un ou deux décigrammes d'un mélange à parties égales de carbonates de sodium et de potassium.

La capsule est toujours un peu attaquée, mais la présence de nickel n'influence pas les stilliréactions choisies pour identifier l'étain.

Après refroidissement, reprendre le résidu par 5 à 10 cm³ d'eau, filtrer et acidifier le filtrat par l'acide chlorhydrique.

La réaction au dithiol s'effectue indifféremment avant ou après réduction de la solution obtenue; celle-ci est commodément réalisée à l'aide de copeaux de magnésium dont l'excès est séparé par filtration.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol* : Ajouter une petite goutte de réactif dans quelques gouttes de solution à essayer placées dans une cupule, puis une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % : coloration rouge.

$$\text{C. L.} = 1 : 500.000 \qquad \text{P. L.} = 0,1\%$$

b) *Réaction à la cacothéline* : Mettre en contact dans une cupule une goutte de solution à essayer avec une goutte de réactif : coloration violette.

$$\text{C. L.} = 1 : 33.000 \qquad \text{P. L.} = 1,5\%$$

c) *Réaction au chlorure mercurique* : Vérifier que l'acidité de la solution à examiner est voisine de la normalité et effectuer la réaction comme il a été dit plus haut pour le chlorure stanneux : tache brune ou noire.

$$\text{C. L.} = 1 : 7.500 \qquad \text{P. L.} = 0,75\%$$

IODURE STANNIQUE.

Ce composé se présente sous forme de cristaux orangés, fusibles à 146°, solubles dans le chloroforme et s'hydrolysant dans l'eau sans donner un oxyiodure défini.

Technique. — Dissoudre environ 0,01 g. d'iodure stannique dans 1 cm³ d'acide chlorhydrique à 25 %; ajouter de l'eau distillée pour compléter à 5 cm³.

Réaction d'identité.

a) *Réaction au dithiol* : Verser dans une cupule successivement : 1 goutte de la solution à essayer et une goutte de réactif : coloration rouge.

C. L. = 1 : 140.000

P. L. = 0,35%

Avant d'effectuer la réaction suivante, il est nécessaire de réduire la solution obtenue par le magnésium dont l'excès est séparé par filtration.

b) *Réaction à la cacothéline* : Une goutte du filtrat est déposée dans une cupule avec une goutte de cacothéline : coloration violette.

C. L. = 1 : 12.500

P. L. = 1%

La réaction au chlorure mercurique ne peut pas être envisagée pour identifier ce composé. La solution stanneuse obtenue contient de l'acide iodhydrique qui donne lieu à un précipité rouge d'iodure mercurique en présence du chlorure mercurique qui imprègne le papier réactif.

SULFURE STANNIQUE.

Ce composé résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur un sel stannique ; il figurait au Codex de 1866, sous le nom de persulfure d'étain qui était en réalité un mélange de sulfures stanneux et stannique, par suite du mode de préparation utilisé.

Le sulfure stannique est d'autant plus soluble dans l'acide chlorhydrique que l'acide employé est plus concentré.

Technique. — Dissoudre à l'ébullition une prise d'essai de sulfure stannique voisine de 0,01 g. dans 1 cm³ d'acide chlorhydrique à 25 % ; ajouter 4 cm³ d'eau et chasser complète-

ment l'hydrogène sulfuré en maintenant l'ébullition quelques instants ; laisser refroidir et filtrer.

Pour effectuer les réactions à la cacothéline et au chlorure mercurique, il est nécessaire de réduire préalablement la solution stannique obtenue à l'aide de magnésium, comme il a été dit plus haut.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol* : Une goutte de la solution stannique est déposée dans une cupule ; ajouter une goutte de réactif, puis une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % : coloration rouge.

C. L. = 1 : 550.000 P. L. = 0,09%

b) *Réaction à la cacothéline* : Une goutte de la liqueur réduite et filtrée est mise en contact dans une cupule avec une goutte de cacothéline : coloration violette.

C. L. = 1 : 50.000 P. L. = 1%

c) *Réaction au chlorure mercurique* : Effectuer la réaction comme il a été dit pour le chlorure stanneux sur la solution à essayer préalablement réduite : tache brune ou noire.

C. L. = 1 : 10.000 P. L. = 0,5%

COMPOSÉS ORGANIQUES.

Triiodure d'étain méthyle (*Stanniforme*).

Ce complexe répond à la formule $I_3 Sn CH_3$

On le prépare aisément selon la technique de PFEIFFER (70), par action de l'acide iodhydrique sur l'acide méthylstanneux obtenu par contact de l'iodure de méthyle et d'un stannite alcalin.

Le triiodure d'étain méthyle est purifié par dissolution dans l'eau ; il est reprécipité de sa solution aqueuse par l'acide iodhydrique.

La masse obtenue, faiblement colorée en jaune, est séchée sur plaque poreuse. On obtient par recristallisation dans l'alcool de longues aiguilles jaune pâle fondant à 86°.

Le triiodure d'étain méthyle est très soluble dans l'eau, l'éther, le benzène et l'alcool.

Dans ce complexe l'étain se trouve masqué à ses réactifs habituels ; en présence de dithiol le composé rouge insoluble ne se forme pas.

Technique. — Dissoudre une prise d'essai de « Stanniforme » voisine de 0,01 g. dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N. Ajouter à la solution obtenue environ 0,1 g. de magnésium pour détruire le complexe ; on élimine ensuite l'excès non dissous par filtration.

Réactions d'identité.

a) *Réaction au dithiol.* — Déposer une goutte du filtrat dans une cupule, ajouter une goutte de dithiol et une goutte d'acide chlorhydrique à 25 % : coloration rouge.

C. L. = 1 : 10.000

P. L. = 5γ

b) *Réaction à la cacothéline.* — Mêler une goutte du filtrat et une goutte de cacothéline dans une cupule blanche : coloration violette.

C. L. = 1 : 1.000

P. L. = 50γ

La réaction au chlorure mercurique ne peut pas être utilisée pour caractériser l'étain dans ce complexe, la présence d'acide iodhydrique donnant lieu à un précipité rouge d'iodure mercurique.

Emploi des stilliréactions de l'étain dans l'analyse systématique.

Nous avons vu qu'aucune des stilliréactions proposées n'était rigoureusement spécifique pour permettre la recherche de l'étain dans la liqueur primitive. Grâce à leur extrême sensibilité et à leur excellente sélectivité, trois d'entre elles apporteront néanmoins une amélioration dans la caractérisation de cet élément au cours de l'analyse dichotomique.

On emploie ordinairement $S_x(NH_4)_2$ pour séparer à l'état de sulfosels solubles les sulfures dits basiques du groupe II, des sulfures dits acides du groupe III qui restent inattaqués. La solution de sulfosels susceptible de contenir As, Sb, Sn, W, V et Mo est traitée par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. On élimine ainsi, par filtration, As à l'état de sulfure insoluble et W, V, Mo à l'état d'oxydes insolubles ; seuls Sb et Sn restent en solution à l'état de chlorures, mais, après ce traitement, l'étain se trouve toujours amené à l'état tétravalent (cf. p. 75) quelle que soit sa valence initiale dans la liqueur primitive.

Le dithiol permet de caractériser l'ion stannique dans la solution de chlorures qui contient exclusivement Sb et Sn ; l'antimoine donne lieu à un précipité jaune clair avec ce réactif et risque tout au plus de diminuer la sensibilité de la réaction de l'étain qui forme dans les mêmes conditions un précipité rouge appréciable sur plaque de porcelaine, lorsqu'il se trouve seul, à la concentration extraordinaire de 1 : 1.000.000.

Pour effectuer les réactions au chlorure mercurique et à la cacothéline, il est indispensable de ramener préalablement l'étain à l'état stanneux.

Nous proposons la technique suivante pour identifier l'étain dans le filtrat résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfosels :

Après avoir traité la solution par le magnésium dont on élimine l'excès par filtration :

a) Prélever une goutte de la solution, ajouter une petite goutte de cacothéline. La présence d'étain se manifeste par l'apparition d'une coloration violette ;

b) Effectuer sur une partie de la solution préalablement amenée à un pH compris entre 0 et 2 la réaction au chlorure mercurique en présence d'aniline ou de pyridine selon la technique indiquée précédemment (p. 88) : une tache noire révèle la présence d'étain.

Ces deux réactions ne sont pas influencées par l'antimoine et il n'est pas nécessaire de séparer préalablement cet élément de l'étain.

Dans les recherches délicates, la réaction au dithiol pourra aussi être employée pour mettre en évidence des quantités très faibles d'étain.

La simplification réalisée au cours de l'analyse dichotomique à l'aide des stilliréactions est assez minime ; les stilliréactions proposées jusqu'à présent ne sont pas parfaites et ne constituent pas une solution définitive, mais, grâce à leur extrême sensibilité et à l'élégance de leur réalisation, elles marquent du moins une amélioration dans la caractérisation de l'étain qui répond bien à la tendance semi-microanalytique.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats auxquels nous avons abouti au cours de ces recherches peuvent se résumer ainsi :

1° A la suite de l'étude bibliographique et critique des réactifs de l'étain, nous avons retenu :

- a) L'acide iodhydrique, pour caractériser l'ion stannique ;
- b) La cacothéline, la diméthylglyoxime et le chlorure mercurique (aniline), pour caractériser l'ion stanneux ;
- c) Le dithiol, qui permet d'identifier l'étain, quelle que soit sa valence.

2° Ces réactifs furent ensuite expérimentés et à la fin de cette étude, nous avons conservé la cacothéline et le chlorure mercurique (aniline), réactifs très sensibles et très sélectifs ; en raison de sa grande sensibilité, nous avons aussi retenu le dithiol ; ce dernier réactif se prête, de plus, à un dosage colorimétrique.

3° La synthèse du chloro-1 dithio-3,4 benzène et du méthyl-1 dithio-3,4 benzène a été de nouveau effectuée avec un rendement plus satisfaisant pour ce dernier composé que pour le dérivé chloré.

4° Nous avons pu améliorer la sensibilité de la réaction au chlorure mercurique en substituant la pyridine à l'aniline.

5° Il résulte des essais que nous avons effectués sur une série de dimercaptans que seuls, ceux de la série aromatique

sont susceptibles de donner des précipités avec l'étain. Les dérivés en *ortho* réagissent plus facilement que les dérivés en *méta*, les dérivés en *para* sont sans action. Nous n'avons pas réussi à préparer de dérivé ortho dithio naphtalénique.

6° Les réactifs choisis permettent d'identifier l'étain en présence d'antimoine dans la solution chlorhydrique des sulfosels résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré et du polysulfure d'ammonium.

7° Nous avons appliqué les meilleures stilliréactions (caco-théline, chlorure mercurique, « dithiol ») aux diagnoses de médicaments à base d'étain et nous avons montré que les prises d'essais de l'ordre du centigramme ou du milligramme, voire de fractions de milligramme, étaient suffisantes pour identifier l'étain.

Vu : Le Doyen,
de la Faculté de Pharmacie de Paris
Paris, le 10 octobre 1942.

A. DAMIENS.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,
G. GIDEL.

BIBLIOGRAPHIE

1. ARMSTRONG (H. E.) et WYNNE (W. P.). — *Chem. News*, 1893, 67, 298.
2. ARTMANN (P.) et HANOFKY (K.). — Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatrium-gange, 3^e éd., 1923.
3. BERG (R.) et ROEBLING (W.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, 68, 403.
4. BERG (R.) et ROEBLING (W.). — *Z. angew. Chem.*, 1935, 48, 430.
5. BERTHENS-KLEY. — *Mikrochemische Analyse*, p. 100. Leipzig, 1915.
6. BERTHEMOT. — *Journ. Pharm. Ch.*, 1841, 27, 560.
7. BLATTNER (N. G.) et BRASSEUR (J.). — *Chem. Ztg.*, 1904, 28, 211.
8. BOURGEOIS (F.). — *Rec. travaux chimiques des Pays-Bas*, 1899, 18, 444 et 448.
9. BRESSANIN (G.). — *Gaz. chim. ital.*, 1912, 42 (1), 451 et 494.
10. BUCHANAN (G. S.) et SCHRYRER (S. B.). — *The Analyst*, 1909, 34, 421.
11. CAILLE (E.) et VIEI (E.). — *C. R.*, 1923, 176, 1156 et 1759.
12. CALLEY (E. R.). — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1932, 54 (2), 3240.
13. CALLEY (E. R.). — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1933, 55 (3), 3947.
14. CALLEY (E. R.) et BURFORD (M. G.). — *Ind. eng. Chem.* (anal. éd.), 1936, 8, 63.
15. CHAMOT (E. M.) et MASON (C. W.). — *Handbook of chemical microscopy*. New York, 1931.
16. CLARK (R. E. D.). — *The Analyst*, 1936, 61, 242.
17. CHEVALIER (A.). — *Diet. des falsifications*, 1, 118, Paris, 1850.
18. DANKWORTT (P. W.) et PFAU (E.). — *Archiv. der Pharmazie*, 1925, 263, 502.
19. DELABY (R.) et GAUTIER (J. A.). — *Analyse qualitative minérale à l'aide des stilliréactions*. Paris, 1940.
20. DENIGÈS (G.). — *Précis de chimie analytique*, 5^e éd., p. 69, Paris, 1920.

21. DRYER (C.). — *Chem. News*, 1883, 48, 257.
22. DUBSKY (J. V.) et KURAS (M.). — *Chem. Listy*, 1929, 23, 496.
23. DUCLOUX (F. H.). — *Mikrochemie*, 1924, 2, 108.
24. EEGRIWE (E.). — *Z. anal. Chem.*, 1928, 74, 225.
25. FEIGL (F.). — *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3^e éd., Leipzig, 1938.
26. FEIGL (F.). — *Chem. Ztg.*, 1919, 43, 861.
27. FEIGL (F.) et NEUBER (F.). — *Z. anal. Chem.*, 1923, 62, 369.
28. FRESSENIUS (C. R.). — *Analyse chimique qualitative* (éd. française), p. 299, 12^e éd., Paris, 1922.
29. FREYTAG (H.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, 67, 1477.
30. FRIEDLANDER. — 2 (1887-1890), 269, *D. R. P.*, 56.563.
31. FROUIN (A.) et GRÉGOIRE (R.). — *C. R.*, 1917, 164, I, 794.
32. GATTERMANN (L.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, 32, 1146.
33. GODEFROY (R.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1874, 7, 375; *Z. allg. Osten Apotheken Vereins*, 1874, 161; *Bull. Soc. chim.*, 1902, 27, 561.
34. GOPPELSROEDER (F.). — *Kapillar Analyse*. Dresde, 1910.
35. GROGGINS (P.-H.). — *Unit processes in organic synthesis*, p. 218. New York, 1935.
36. GROSSET (Th.). — *Ann. Soc. scient. Bruxelles*, 1933, 33 B, 16.
37. GUHA et CHAKLADAR. — *Journ. ind. chem. Soc.*, 1925, 2, 318.
38. GUTZEIT (G.). — *Helv. chim. Acta*, 1929, 12, 713 et 829.
39. GUTZEIT (G.). — *Soc. Sc. Phys. et Hist. nat. de Genève*, 1928, 45, 64.
40. HAGELBERG (L.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1890, 23, 1085.
41. HEINTZELMANN (A.). — *Liebigs Annalen*, 1877, 188, 159.
42. HAHN (L.). — *Z. anal. Chem.*, 1930, 82, 113.
43. HELLER (K.). — *Mikrochemie*, 1933, 12, 336.
44. HOLLEMAN (A.). — *Rec. travaux chimiques des Pays-Bas*, 1921, 40, 446.
45. HURLEY et SMILE. — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1926, 1821.
46. KNAPPER (J. S.), CRAIG (K. A.) et CHANDLER (G. C.). — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1933, 55, 3945.
47. KOLMER (A.), BROWN (H.), HARKNIS (M. C.). — *Journ. of Pharmacology*, 1931, 43, 515.
48. KORENMAN (I. M.). — *Mikrochemie*, 1936, 21, 17.
49. KORENMAN (I. M.). — *Pharm. Zentralhalle*, 1929, 70, 1 et 709.
50. KORENMAN (I. M.). — *Zavodskaya Lab.*, 1937, 6, 398; *A. A.* : 1937, 7786.
51. KØRNER (W.) et MONSELISE (G.). — *Gaz. chim. ital.*, 1876, 6, 141.
52. LAIRD NEWELL (J.), FICKLEU (B.) et LEWIS MAX FIELD. — *Ind. eng. Chem.* (anal. éd.), 1935, 7, 26.

53. LAURENT (Aug.). — *Ann. Chim. Phys.*, 1848 (3), 22, 463.
54. LEUCHS (H.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1918, 51, 1375.
55. LEUCHS (H. et F.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1910, 43 (4), 1042.
56. LEUCHS (H.) et ANDERSON (R.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1911, 44, 2136.
57. LEUCHS (H.) et GEIGER (W.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1909, 42, 3067.
58. LEUCHS (H.), OSTERBURG (F.) et KAEHRN (H.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1922, 55, 565.
59. LIGOR BEY. — *Bull. Soc. chim.*, 1930 47, (4), 1192.
60. LIGOR BEY et FAILLEBIN (M.). — *C. R.*, 1929, 188, 1679 ; *Bull. Soc. chim.*, 1930 (4), 47, 225.
61. MAZUIR (A.). — *Ann. Chim. anal.*, 1920, 2, 2.
62. MEISSNER (H.). — *Z. anal. Chem.*, 1930, 80, 247.
63. MEURICE (R.). — *Ann. Chim. anal.*, 1926 (2), 8, 130.
64. MEYER (V.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1886, 19, 3263.
65. MILLS (H. W.) et CLARK (R. E. D.). — *Journ. chem. Soc.*, 1936, 175.
66. MOUFANG (N.) et TAFEL (J.). — *Liebigs Ann.*, 1898, 304, 47.
67. ORTHODESCA (A. P.) et RESSY (M.). — *Bull. Soc. chim.*, 1923, (4) 33, 991.
68. PARRI (W.). — *Giornale di Farmacia*, 1924, 73, 177 et 207.
69. PAVELIA (F.) et KOLMER (E.). — *Mikrochemie*, 1930, 8, 277.
70. PFEIFFER (P.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1903, 36, 1058.
71. POLLAK (J.). — *Monatsh.*, 1913, 34, 1679.
72. POLLAK (J.). — *Rec. travaux chim. Pays-Bas*, 1910, 29, 427.
73. *Quarterly Journal and Year book of pharmacy*, 1928, 627.
74. RICE (A.), FOGG (H.) et JAMES (C.). — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1926, 48, 895.
75. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — *C. R.*, 1856, 42, 895.
76. SAUL (J. E.) et CRAWFORD (D.). — *The Analyst*, 1918, 43, 348.
77. SAUNDERS (Ch. E.). — *Amer. chem. Jour.*, 1892, 14, 152 et 1901, 26, 115.
78. SCHMATOLLA (O.). — *Chem. Ztg.*, 1901, 25, 468.
79. SCHOORL (N.). — *Pharm. Weekblad*, 1919, 56, 325.
80. SEYBEL (E.) et WIKANDER (H.). — *Chem. Ztg.*, 1902, 26, 50.
81. TANANAEFF (N. A.). — *Z. anal. Chem.*, 1936, 106, 167.
82. TANANAEFF (N. A.). — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1924, 133, 372.
83. TSCHUGAEFF (L.) et ORELKIN (B.). — *Z. anorg. Chem.*, 1914, 89, 401.
84. TENNEY (H. M.) et LONG (H. S.). — *Journ. chem. Educ.*, 1936, 13, 82.

85. SMITH (J. W.) et LONG (H. S.). — *Journ. chem. Educ.*, 1939, 16, 143.
86. TREADWELL (F. P.). — *Analyse quantitative* (éd. française), 3^e éd., p. 215. Paris, 1920.
87. TOUGARINOFF (B.). — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1936, 45, 542.
88. VAN NIEUWENBURG, BÖTTGER (W.), FEIGI (F.) et KOMAROVSKY (A. S.). — *Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale* (1^{er} rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie). Leipzig, 1938.
89. VERWANDE (J.). — *Pharm. Weekblad*, 1918, 55, 1131.
90. VIVARIO (R.) et WAGENAAR (M.). — *Pharm. Weekblad*, 1917, 54, 157.
91. YOUNG (W.). — *Journ. amer. chem. Soc.*, 1897, 19, 845.
92. ZENGELIS (C.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1901, 34, 2046.
93. ZENGELIS (C.). — *Z. anal. Chem.*, 1910, 49, 729.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5

PREMIÈRE PARTIE

Des réactifs proposés pour la caractérisation de l'étain : étude critique

I. Formation de sels simples peu solubles.....	14
1. Acide nitrophénylarsinique	14
2. Iodure de potassium en présence d'acide sulfurique.....	15
3. Acide oxalique.....	16
II. Formation de sels doubles et de complexes minéraux.....	17
1. Chlorures et iodures alcalins.....	17
2. Acide iodhydrique stabilisé par l'acide hypophosphoreux...	19
III. Formation de complexes organiques.....	20
1. Bases organiques : hexaméthylènetétramine.....	21
2. Aminonaphtalide de l'acide thioglycolique (« Thionalide »)..	22
3. Méthyl-1 dithio-3,4 benzène (« Dithiol »).....	24
4. Dithiocarbamate	26
5. Thiodiphénylcarbazine	27
6. Hydroxyquinoléine	28
IV. Caractérisation de l'étain par son action catalytique : Résorcine en milieu ammoniacal.....	29
V. Caractérisation de l'étain au moyen de la flamme.....	31
VI. Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs minéraux.	32
1. Ferricyanure de potassium.....	32
2. Chlorure d'or	32
3. Molybdate de sodium.....	33
4. Phosphomolybdate d'ammonium.....	34
5. Nitrate mercurique.....	35
6. Sels ferriques (diméthylglyoxime)	36
7. Chlorure mercurique en présence d'aniline	38

VII. Action réductrice de l'ion stanneux sur des réactifs organiques.	38
1. Vert diazine	38
2. Cœruléine.....	39
3. Cacothéline	40
4. Benzylpyridine.....	42
5. Jaune de naphtol.....	42
6. α -dinitrodiphénylamine sulfoxyde	43
Conclusions.....	44

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — *Des stilliréactions les plus satisfaisantes de l'étain : étude expérimentale.*

Technique opératoire générale.....	53
1. Réaction à l'acide iodhydrique.....	56
2. Réaction au « Dithiol ».....	61
Préparation du chloro-1 dithio-3,4 benzène.....	62
Préparation du méthyl-1 dithio-3,4 benzène.....	67
3. Réaction à la cacothéline.....	72
4. Réaction à la diméthylglyoxime.....	77
5. Réaction au chlorure mercurique.....	81

CHAPITRE II. — *Des réactifs organiques susceptibles d'être utilisés pour la caractérisation de l'étain ; préparation et expérimentation*

A. Action de réduction.....	87
Bleu de méthylène.....	88
Chlorure mercurique (pyridine).....	88
B. Emploi de dimercaptans.....	89
1. Influence de la position des groupes sulfhydryles.....	90
Thiorésorcine : préparation, expérimentation.....	90
Thiohydroquinone : préparation, expérimentation.....	91
2. Influence du poids moléculaire.....	93
3. Emploi de thiols de la série grasse	94
Dithioéthane	94
Dithiopropane	94
Dithiodiméthylméthane.....	95

TROISIÈME PARTIE

Applications des stilliréactions à la caractérisation de l'étain.

Etain minéral : Etain métallique.....	99
Etain colloïdal.....	100
Chlorure stanneux.....	101

Chlorure stannique.....	102
Oxyde stannique.....	103
Iodure stannique.....	104
Sulfure stannique.....	105
Etain organique : triiodure d'étain méthyle (« stanniforme »).....	106
Emploi des stilliréactions de l'étain dans l'analyse systématique....	108
CONCLUSIONS.....	110
BIBLIOGRAPHIE.....	112

